

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

PROCESOS DE UNIÓN Y ESTUDIO
DE INTERFACES EN Si_3N_4 Y ZrO_2

Memoria presentada por

Raquel Polanco Rodríguez

Para optar al grado de

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directora:

M^a Isabel Osendi Miranda

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES

CIENTÍFICAS

MADRID 2007

AGRADECIMIENTOS

Después de muchos años de duro trabajo, llega el momento de manifestar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que formaron parte de este proyecto, y sin las cuales esta tesis doctoral no hubiera visto la luz.

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. María Isabel Osendi, directora de esta tesis, la ilusión, la dedicación, el apoyo incondicional y el esfuerzo mostrados durante todos estos años para la realización de este trabajo.

A la Dra. Pilar Miranzo, por su ayuda inestimable en el estudio de la conductividad, discusión de resultados y aportación de ideas.

A ambas, gracias por confiar en mí y brindarme una oportunidad en el campo de la investigación.

Al Dr. Ángel de Pablos, por ser mis ojos y mis manos en la mayoría de las técnicas utilizadas en este trabajo. Gracias por tu cariño, amistad y comprensión, pero sobre todo, gracias por ser el optimismo personalizado ante cada dificultad que encontrábamos en el camino.

Al Dr. Manolo Belmonte, por su simpatía inagotable y gran ayuda en el apartado de propiedades mecánicas de los materiales gradientes.

Al Profesor Rodrigo Moreno y el Dr. Javier Sánchez Herencia, por sus consejos y orientaciones en el apasionante campo de la reología.

A las Dras. Carmen Pascual y Paloma Recio, por el cariño mostrado y por su ayuda en la realización de mis complicados difractogramas.

Al departamento de Ingeniería Cerámica y Vidrio de la Universidad de Aveiro, por su calurosa acogida e inestimable ayuda.

Al personal del ICV, especialmente a Fernando Priego, Pedro Luque, Socorro, Marisa, Enrique, Nilo, Maite, Paco Almendros, Carvajal, Carlos Berlanga y los chicos del taller, por su cariño ilimitado y ayuda infinita con mis miles de muestras y problemas varios. A todos vosotros, muchas gracias.

A todos los becarios con quienes he compartido cafés y múltiples batallas: Sara, M^a Jesús, Maribel, Salvador, Eva, Teresa J., Marco, Relam, Isma, Jadra, Raquel, Villora, Myriam, Sergio, César, Bertha, Domingo, Carretero y Gilda. Entre todos ellos, quiero agradecer especialmente a mis compañeros de despacho: Glenn, Teresa y Aitana por su calor diario. A mis compañeros de grupo: Amal y Cris, por su apoyo, y a Uge y Rafa por apadrinarme y ser, más que compañeros, grandes amigos. A Maldini, Miguel Jiménez, Nacho, Pedro Cubero e Ilias, por querer formar parte de mis incondicionales. A mis brujillas: Apaños, Rici, Concha, Magucita, Moli y Pilar por todo lo que ellas

saben. A Nico y a Rivas, por hacer que esta travesía fuera más llevadera y porque después de tanto tiempo, el atlántico no ha conseguido distanciarnos.

A parte de todos aquellos que han ayudado en el “terreno científico”, cobran para mí una gran importancia los que han estado siempre a mi lado y me han animado fuera de este mundo:

A Silvia, por tantas y tantas cosas. No tengo palabras suficientes para agradecerle todo lo que has hecho por mí durante todos estos años de amistad. Sabes que pase lo que pase, siempre tendrás un hueco especial en mi corazón y en mi vida.

A Juan Luis, por provocarme siempre una sonrisa y compartir tantas cosas conmigo. Siempre juntos ante la adversidad. Espero que sepas lo importante que eres para mí.

A mis amigos, Tere, Jorge, Ricardo, Sonia, Ángel, Carolina, Raúl, Siro, Nuria y Susana, por sus ánimos constantes y por recordarme que existía vida en este planeta. A mis compis Nino, Gema, Davide, Javi, Pablo, Alfredo, Carmen, María y Andrea, por ser grandes personas y perdonar mis equivocaciones cuando más estresada estaba.

A mi familia, por apoyarme y soportarme durante la ardua tarea de escritura. Sin vuestro amor incondicional nada de esto hubiera sido posible.

A Roge, por despertarme cada mañana y recomponer los trocitos cada noche. Gracias por devolverme la ilusión y hacer que mirar hacia el futuro no dé tanto miedo.

Por último, quiero destacar que este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, bajo los proyectos de investigación MAT200-767-CO3-01 y MAT2003-6147-CO4-01.

RESUMEN

Esta memoria se ha centrado en la obtención de uniones en dos tipos de materiales cerámicos alto interés tecnológico, como son el nitruro de silicio y el óxido de circonio. El trabajo desarrollado en esta tesis ha consistido, principalmente, en el estudio y caracterización de las interfaces metal/cerámica generadas tras el proceso de unión en estos materiales consigo mismos, o bien con piezas metálicas. En el caso del Si_3N_4 se utilizó acero inoxidable como lámina de unión. Por otro lado, el óxido de circonio se unió utilizando tanto láminas como polvos de níquel, y también materiales gradientes de ZrO_2/Ni procesados a partir de suspensiones de polvos.

Una parte importante del trabajo ha consistido en desarrollar el método experimental para conseguir uniones consistentes, que permitiesen la posterior manipulación y estudio, así como poder determinar la resistencia mecánica de estas uniones, con un criterio meramente comparativo. En cualquier caso, se necesitó un cuidado exquisito del estado de las superficies y de la atmósfera de trabajo, pues esto determinaba la reproducibilidad de los resultados posteriores.

De los dos sistemas estudiados, el Si_3N_4 / acero inoxidable destacó por su alta reactividad, mientras que el sistema ZrO_2/Ni presentaba mayor inercia, y solo se consiguió una mayor actividad interfacial mediante la utilización de polvos, y por lo tanto aumentando la energía superficial. En el caso de las intercaras Si_3N_4 / acero, se pueden destacar la identificación de una fase no observada en estudios previos y la pequeña concentración de elementos minoritarios en el acero como resultados novedosos, mientras que en el caso de las uniones ZrO_2/Ni la obtención de capas FGM como interlámina es por sí misma significativa, también se debe enfatizar el papel jugado por el número de capas y el tipo de componentes finales en las tensiones residuales desarrolladas, y por tanto, la estabilidad de la estructura.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 3

1. Métodos de Unión	6
1.1 Unión Mecánica	7
1.2 Unión Directa	8
1.2.1 Fusión	8
1.2.2 Difusión	9
1.3 Unión Indirecta	11
1.3.1 Adhesivos	11
1.3.2 Aleaciones de soldadura (Brazing)	12
1.3.2.1 Aleaciones con metales activos	13
1.3.2.2 Metalizado	14
1.3.2.2.1 Técnicas de polvo metálico sinterizado	14
1.3.2.2.2 Técnicas de aleaciones de metal activo	15
1.3.2.2.3 Técnicas de deposición en fase vapor	15
1.3.2.2.4 Metalización mecánica	15
1.3.3 Sellado Vítreo/Esmaltado	16
1.3.4 Difusión	17
2. Referencias	19

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES 25

1. Fabricación de Materiales Densos	25
1.1 Materiales de partida	25
1.1.1 Nitruro de Silicio	25
1.1.2 Óxido de Circonio	26
1.2 Homogeneización de los polvos de partida	26
1.3 Prensado	27
1.4 Sinterización	28
1.4.1 Nitruro de Silicio	28
1.4.2 Óxido de Circonio	29
2. Preparación de Muestras	31

2.1 Corte y Rectificado	31
2.2 Pulido	31
2.3 Ataque Superficial	32
2.3.1 Nitruro de Silicio	32
2.3.2 Óxido de Circonio	33
2.3.3 Metales	33
3. Caracterización del Material	33
3.1 Densidad	33
3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.3 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR)	35
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	35
3.5 Microsonda	36
3.6 Análisis de Imagen	37
3.7 Análisis Termogavimétrico (TG)	37
4. Comportamiento Mecánico	37
4.1 Dureza	37
4.1.1 Si_3N_4	37
4.1.2 Láminas de Acero Inoxidable	39
4.1.3 Materiales Gradiente	40
4.2 Módulo Elástico	41
4.3 Tenacidad	42
4.4 Módulo de Rotura del Si_3N_4	42
4.5 Resistencia Mecánica de las Uniones	44
5. Medida de Viscosidad	45
6. Método de Unión	45
7. Conductividad Térmica	46
8. Referencias	47
 CAPITULO 3: UNIONES EN NITRURO DE SILICIO	 51
1. Introducción	51
2. Estado del Arte	52

2.1 Uniones Mediante Aleaciones de Soldadura	53
2.2 Uniones Mediante el Empleo de Vidrios	54
2.3 Uniones Mediante Procesos de Difusión	57
3. Nitruro de Silicio	60
3.1 Estabilidad del Nitruro de Silicio	62
4. Aceros Inoxidables	64
5. Uniones de Nitruro de Silicio con Aceros Inoxidables	65
5.1 Materiales de Partida	65
5.1.1 Caracterización del Nitruro de Silicio	65
5.1.1.1 Identificación de fases	66
5.1.1.2 Microestructura y características mecánicas	67
5.1.2 Aceros Inoxidables	69
5.2 Ensayos de Unión	70
5.3 Caracterización de las Interfaces	72
5.3.1 Microestructura de las Interfaces	73
5.3.2 Análisis por Microsonda	76
5.3.3 Análisis de Fases en la Intercara	79
5.3.4 Estabilidad de Nitruro de Silicio en contacto con metales	82
5.4 Mecanismo de Unión	85
5.5 Propiedades Mecánicas	86
5.5.1 Ensayos de Nanoindentación	86
5.5.2 Resistencia Mecánica	88
6. Conclusiones	90
7. Referencias	91
CAPITULO 4: UNIONES EN OXIDO DE CIRCONIO	103
1. Introducción	103
2. Estado del Arte	105
2.1 Uniones ZrO_2/Ni Mediante Difusión	105
2.2 Composites ZrO_2/Ni	106
2.3 Materiales Gradiente (FGM)	108

2.3.1 Métodos de Obtención	109
2.3.1.1 Procesos Constructivos	109
2.3.1.1.1 Densificación de Polvos	110
A. Consolidación de polvos en estado sólido	110
B. Sinterización en fase líquida	111
C. Infiltración	112
D. Procesos con polvos reactivos	112
2.3.1.1.2 Procesos de Recubrimiento	113
A. Proyección por plasma	114
B. Revestimiento metálico con láser	114
C. Procesos de electroformado	115
D. Deposito en fase vapor	115
2.3.1.1.3 Procesos de Laminación	115
2.3.1.2 Procesos de Transporte	115
2.3.1.2.1 Transporte de masa	116
A. Difusión desde la superficie: Nitruración y carburización de aceros	116
B. Interdifusión	116
2.3.1.2.2 Procesos térmicos	117
2.3.1.2.3 Sedimentación y centrifugación	117
2.3.1.2.4 Infiltración	117
2.3.2 Gradientes ZrO_2/Ni	118
3. Oxido de Circonio	118
4. Uniones ZrO_2/Ni Lámina	120
4.1 Materiales de Partida	121
4.1.1 Caracterización del Oxido de Circonio	121
4.1.2 Níquel	122
4.2 Ensayos de Unión	122
4.3 Caracterización y Propiedades en las Intercaras ZrO_2/Ni	124
4.3.1 M.E.B	124
4.3.2 Difracción de RX	126
4.3.3 Propiedades Mecánicas	128

5. Uniones Mediante Aerografía de Suspensiones en Polvo	130
5.1 Materiales de Partida	130
5.2 Estudio Reológico	131
5.2.1 Suspensiones de ZrO_2	133
5.2.2 Suspensiones de Ni	135
5.2.3 Suspensiones ZrO_2/Ni	138
5.3 Proyección de las Suspensiones	140
5.4 Ensayos de Unión	141
5.5 Estudio de las Interfases	143
5.5.1 M.E.B	143
5.5.2 Análisis por Difracción de RX	148
5.6 Composites ZrO_2/Ni	154
5.6.1 M.E.B	154
5.6.2 Difracción de RX	156
5.7 Dureza y Porosidad	156
5.8 Resistencia Mecánica de los FGM	164
5.9 Uniones entre Componentes ZrO_2 y Ni mediante FGM y obtención de recubrimientos	167
5.9.1 Microestructura	168
5.9.2 Dureza y Porosidad de los Recubrimientos	170
5.9.3 Conductividad	173
6. Conclusiones	184
7. Referencias	185

Capítulo 1

Introducción

INTRODUCCION

El estudio de procesos de unión de materiales cerámicos es un campo de investigación en continuo auge por múltiples razones. Por un lado, existen limitaciones tanto de tipo físico como económico que harían imposible la obtención de componentes cerámicos de gran tamaño o con formas complejas sino fuera mediante la unión de piezas más pequeñas y de formas más sencillas. Por otro lado, en diversas aplicaciones de elevado interés tecnológico, como son componentes de motores, turbinas de gas, sensores, barreras térmicas, componentes resistentes al desgaste y la corrosión, etc., resulta imprescindible la conexión de materiales cerámicos con otro tipo de materiales.^(1,2) En particular tiene especial relevancia la unión con metales, ya que, en muchos casos, los materiales cerámicos tienden a integrarse en sistemas predominantemente metálicos,⁽³⁾ aplicándose así en zonas donde sean realmente imprescindibles.

Por estos motivos, el estudio y formación de uniones de materiales cerámicos con metales, vidrios u otros cerámicos tiene un impacto decisivo en el uso futuro de cerámicas monolíticas, de recubrimientos y de composites. La clave del proceso de unión radica principalmente en el conocimiento profundo de las interfaces que se crean, con el fin de

conseguir uniones más resistentes a altas temperaturas, a la corrosión y con un alto grado de fiabilidad.^(4,5)

En la presente memoria se profundiza en la unión en dos tipos de materiales cerámicos de gran valor tecnológico, como son el nitruro de silicio y el óxido de circonio. Como capa intermedia se han utilizado tanto láminas metálicas como mezclas de polvos metálicos y cerámicos, realizando una extensa caracterización y estudio de las propiedades de las interfaces metal/cerámica. Se ha determinado de forma comparativa la resistencia de las uniones formadas y se han propuesto mecanismos que explican las reacciones en las interfaces.

El nitruro de silicio es uno de los materiales cerámicos no oxídicos más interesantes para aplicaciones estructurales que conlleven elevadas temperaturas de operación y elevada resistencia mecánica (componentes en motores y turbinas, herramientas de corte, etc.), la cual está críticamente asociada con el tipo de microestructura que desarrolla. Paralelamente, el óxido de circonio es uno de los materiales oxídicos más interesantes por sus aplicaciones estructurales y funcionales, tales como en rodamientos, herramientas de corte, sensores de oxígeno, pilas de combustible, piezo-eléctricos y barreras térmicas en recubrimientos metálicos.

Cuando se crea una intercara en la que están involucrados materiales de diferente naturaleza, como es el caso metal-cerámica, se crean discontinuidades debido a que algunas propiedades sufren un cambio brusco, como por ejemplo las siguientes:^(6,7)

1. Cristalográficas: por la diferencia que existe entre las redes cristalinas de un metal y una cerámica.
2. Electrónicas: debidos al cambio en la estructura electrónica, ya que los materiales cerámicos presentan enlace iónico-covalente, en la que los electrones poseen posiciones fijas mientras que los metales tienen enlace metálico.
3. Mecánicas: producidos por la diferencia de modulo elástico entre ambos materiales, ya que los metales poseen menor módulo de elasticidad que los materiales cerámicos.

4. Termodinámicas: en general, si dos materiales en contacto no están en equilibrio termodinámico tienden a reaccionar para formar productos de reacción en la intercara.
5. Termomecánicas: por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, ya que los metales poseen mayores coeficientes de expansión térmica que los cerámicos.

Las propiedades de las uniones dependerán de cómo se acomoden esas discontinuidades, siendo, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales y la diferente naturaleza que presentan sus enlaces interatómicos, los factores más críticos a la hora de obtener una buena unión.⁽⁸⁾ Cuando enfriamos el conjunto metal/cerámica desde la temperatura de unión, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica genera tensiones residuales que pueden mermar en gran parte sus propiedades mecánicas, o bien conducir al fallo de la unión.⁽⁹⁾ En la *Figura 1.1*, se representa de forma esquemática la evolución de estas tensiones. En los dibujos (a) y (b) se representa la contracción libre, mientras que en (c) y (d) se muestran las deformaciones y tensiones necesarias para asegurar la continuidad en la intercara. Tras enfriar desde la temperatura de unión, se observa que el interior del metal se encuentra sometido a fuerzas de tracción debido a que se impide su libre contracción. Por otro lado, el interior del material cerámico se encuentra a compresión, mientras que en las proximidades de la intercara lo está a tracción.

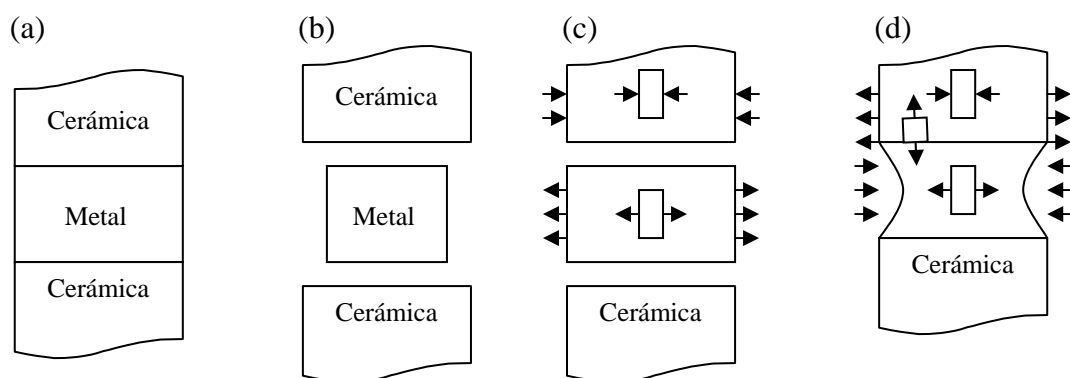


Figura 1.1: Esquema que indica el origen de las tensiones residuales generadas en las uniones: (a) Estado inicial libre de tensiones (b) Materiales sin unir después de enfriar (c) Deformaciones del enfriamiento (sin unión) (d) Tensiones surgidas al impedir la libre contracción (tras la unión)⁽¹⁰⁾

La distribución de estas tensiones residuales no es uniforme en las uniones, ya que se vuelven más severas cercanas a la intercara y en los bordes o esquinas.^(11,12) Debido a que los materiales cerámicos soportan bien la compresión, el efecto más nocivo lo encontramos en las zonas que presentan tensiones a tracción, produciéndose la fractura dentro de la cerámica cuando la unión creada sea resistente, o a través de la intercara si ésta es débil. En ambos casos, la iniciación de la fractura ocurre en las esquinas de la muestra y su evolución transcurre más o menos paralela a la intercara.⁽¹³⁾ Además, estas tensiones residuales creadas dependen tanto de la forma como de las dimensiones de las muestras, siendo mayores al aumentar el tamaño de las piezas y en muestras rectangulares al presentar esquinas.^(14,15)

1. METODOS DE UNIÓN

Son múltiples los métodos desarrollados para realizar uniones de materiales cerámicos, ya sea entre sí o con otro tipo de materiales. En la bibliografía^(16,17) se recogen distintas clasificaciones, en función de los materiales de aporte utilizados, el mecanismo de unión o el tipo de proceso llevado a cabo. La diversidad de métodos se debe a que la tecnología de unión de materiales cerámicos se aplica en campos muy distintos,⁽¹⁸⁾ como en electrónica, industria aeroespacial, del automóvil, etc.

De forma general, la unión de materiales cerámicos se puede clasificar en tres grandes grupos:^(3,19,20)

- *Unión Mecánica*: método simple de unión mediante tornillos o remaches, o por ajuste de las contracciones.
- *Unión Directa*: las superficies a unir se encuentran en contacto directo. El proceso puede ser, bien en fase sólida (difusión) o por fusión.
- *Unión Indirecta*: se aporta un agente externo de unión, y como ocurre en la unión directa, puede llevarse a cabo mediante difusión en estado sólido

(láminas metálicas, composites, etc.) o por vía líquida (aleaciones de soldadura, vidrios, adhesivos, etc).

Aunque todos estos procesos pueden aplicarse para uniones cerámica-cerámica, cerámica-metal, cerámica-vidrio, etc, no todos ellos son practicable, y deben tenerse en cuenta ciertas consideraciones para seleccionar el más apropiado. Es necesario, en primer lugar, obtener información detallada de los materiales a unir, como temperatura de fusión, módulo elástico, coeficiente de expansión térmica, efectos de histéresis, etc., así como las condiciones a las que van a ser sometidos y los requisitos exigidos para su futura aplicación.⁽²⁰⁾

Sea cual sea el método, la obtención de una unión satisfactoria dependerá de que se alcance un contacto íntimo entre las piezas, es decir, la conversión de esas superficies de contacto en una intercara unida atómicamente, y su habilidad para acomodar la tensión generada por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica durante el enfriamiento desde la temperatura de unión.^(19,20)

1.1 UNIÓN MECÁNICA

Es un método simple en el que no se crea una intercara, lo que permite que se puedan sustituir las piezas fallidas de cualquier montaje por otras nuevas, abaratando así costes de producción. Las uniones mecánicas de materiales cerámicos tienen uso en una gran variedad de aplicaciones, y suelen emplearse para incorporar cerámicas en estructuras metálicas, siendo imprescindible que las tensiones que aparezcan sean mínimas para evitar que se produzca la fractura y fallo del material.⁽³⁾

Como ejemplos de uniones mecánicas encontramos el uso de tornillos y remaches, aunque en materiales cerámicos no es muy común debido tanto al coste de su mecanización como por la baja tenacidad de los mismos. Otros métodos aprovechan la diferencia entre los coeficientes de dilatación de ambos materiales, como el “shrink fit” que consiste en rodear al material cerámico con un metal, aumentar la temperatura y al

enfriar, el metal trabaja a tracción y la cerámica a compresión, quedando consolidada la unión entre ambos.

1.2 UNIÓN DIRECTA

1.2.1 FUSIÓN

La técnica de fusión se ha empleado principalmente para unir metales entre sí o vidrios con metales, mientras que la unión metal-cerámica ha supuesto el mayor avance de este método.⁽¹⁹⁾ La unión cerámica-cerámica por este método se consigue fundiendo las superficies de los componentes cerámicos a unir.⁽³⁾

Mediante esta técnica se consigue el contacto completo entre las piezas, aunque su principal desventaja radica en que el rango de materiales a los que se puede aplicar es muy limitado, ya que se necesita que los materiales a unir tengan puntos de fusión similares, sin olvidar, que ciertas cerámicas de alto interés tecnológico, como el nitruro de boro, carburo de silicio o nitruro de silicio se evaporan, subliman o se descomponen antes de fundir.⁽²¹⁾ Otro problema añadido son las elevadas temperaturas requeridas, que conducen a un mayor número de transformaciones que las que ocurren mediante la técnica de difusión.⁽³⁾

Entre los métodos más empleados están los siguientes:⁽¹⁹⁾

- *Soldadura ultra-acústica*. Proceso que permite unir metales mediante el uso de una energía de vibración de alta frecuencia. Con esta técnica se produce un sellado hermético muy utilizado en transistores.
- *Soldadura láser*. Esta técnica permite la unión de materiales cerámicos, aunque su uso se ve restringido a aquellos materiales que presenten alta resistencia al choque térmico, ya que al calentar y enfriar rápidamente se pueden formar grietas que mermen las propiedades de la unión. Otro problema a tener en cuenta es la generación de burbujas y el crecimiento de grano.

- *Soldadura por fricción*. Esta técnica se basa en hacer rotar un elemento sobre otro, que se mantiene firme. La fricción, en combinación con la compresión, produce la fusión y respectiva unión en solo un par de segundos.
- *Soldadura con arco eléctrico*. Esta técnica está restringida a materiales conductores y generalmente se utiliza un horno suplementario para evitar el fallo por tensiones térmicas.

El uso de estas técnicas para unir materiales cerámicos está muy limitado por la formación de gradientes de temperatura en el calentamiento, que pueden generar tensiones que conduzcan a la fractura del material. Para evitar esto, una solución viable consiste en el calentamiento total de las piezas, minimizando así las variaciones térmicas, para enfriar a continuación de manera uniforme, reduciéndose así al máximo el riesgo de choque térmico.

1.2.2 DIFUSIÓN

La unión por difusión es un proceso que se lleva a cabo en estado sólido. Las temperaturas de unión varían entre el 50-95 % de la temperatura de fusión del elemento menos refractario, aplicando presión para mejorar la superficie de contacto. La atmósfera que interactúa con las superficies debe estar bien controlada, siendo normalmente vacío o atmósfera inerte.^(22,23)

El principal requisito de esta técnica es conseguir un contacto interfacial adecuado entre las piezas, inicialmente por deformación plástica, seguido por la difusión de especies. Por lo tanto, hay que tener en cuenta no solo las características de los materiales, sino una serie de parámetros de fabricación, entre los que se encuentran:^(20,24)

-
- *Presión*: las superficies reales tienen rugosidad y para aumentar el área real de contacto hay que aplicar presión perpendicular a la interfaz, causando la deformación plástica y elástica de las asperezas superficiales.
 - *Temperatura*: favorece el flujo plástico en el material y el transporte de materia, mejorando así el contacto entre las dos superficies. También promueve las reacciones químicas en la intercara.
 - *Atmósfera*: una atmósfera en vacío o inerte proporciona limpieza y previene la adsorción de gas.
 - *Limpieza*: las superficies de contacto deben de estar libres de contaminantes.
 - *Rugosidad*: aunque las superficies pulidas mejoran el contacto, en algunos metales puede ser beneficioso que haya cierta rugosidad.

Cuando se produce la unión por difusión de dos materiales de distinta naturaleza, pueden tener lugar distintos tipos de procesos. Por un lado, uno de los materiales puede entrar en solución en el segundo, o bien, se pueden formar distintas especies de reacción. Cuando la unión tiene lugar entre un material cerámico y un metal, la situación es más complicada debido a que los materiales cerámicos suelen estar constituidos por más de una especie química. Por ejemplo, si denominamos M a un metal puro y AO a un óxido simple, los procesos que pueden tener lugar son:^(25,26)

$M + AO \rightarrow [M]_{AO}$	Solución de M en AO
$M + AO \rightarrow A + O + [A]_M + [O]_M$	Disociación de AO y solución de A y O en M
$M + AO \rightarrow A + MO + [A]_M + [A]_{MO}$	Reducción del óxido por el metal y solución de A en M y en MO
$M + AO \rightarrow AM + O \uparrow$	Formación de un intermetálico y fuga de oxígeno



Reacción con la atmósfera y formación de un óxido mixto.

Esto es una pequeña muestra de los diferentes procesos que pueden ocurrir, porque si el metal es una aleación o tenemos otras fases en borde de grano en el material cerámico, los posibles procesos serían más numerosos. Además, con tiempos prolongados y elevadas temperaturas, pueden progresar reacciones químicas en la intercara creando especies intermedias que influyen en la calidad de la unión. Inicialmente, estas especies mejoran las características de la intercara, pero un crecimiento excesivo o la formación de especies débiles podrían conducir a la degradación de la misma, ya que al producirse cambios de volumen se generan tensiones residuales en la interfase en detrimento de la resistencia de la unión.⁽²⁰⁾

1.3 UNIÓN INDIRECTA

1.3.1 ADHESIVOS

La unión de materiales cerámicos con adhesivos, tanto orgánicos como inorgánicos, es una de las técnicas más ampliamente utilizada, por su sencillez y bajo coste. Los adhesivos orgánicos pueden unir casi todo tipo de materiales, y su uso no solo se limita a la unión de cerámicos en dispositivos electrónicos, sino que también se usa para la unión de cerámicas estructurales con metales. La utilización de estos adhesivos tiene como inconveniente la poca estanqueidad y que solo se pueden usar a bajas temperaturas. Por ejemplo, los adhesivos epóxicos y fenólicos no superan los 150 °C y las poliimidas se usan a temperaturas máximas de 200-300 °C.⁽²¹⁾

Para aplicaciones a temperaturas elevadas, se han desarrollado adhesivos de tipo inorgánico, basados en Al₂O₃, SiO₂, MgO o ZrO₂, que pueden soportar temperaturas de servicio superiores a los anteriormente descritos.⁽¹⁹⁾

1.3.2 ALEACIONES DE SOLDADURA (BRAZING)

La soldadura con aporte es un proceso de unión en fase líquida donde el agente de unión es un metal cuya temperatura de fusión es inferior a la de los componentes a unir. El uso de esta técnica es muy común en la industria ya que las temperaturas de uso son superiores a las que se obtienen con los adhesivos.⁽²⁷⁾ Normalmente el proceso se lleva a cabo en atmósfera controlada o vacío para evitar la oxidación del material de aporte.⁽²⁸⁾

La unión de materiales cerámicos utilizando esta técnica es muy común en aplicaciones electrónicas, siendo su principal ventaja que muchos materiales pueden unirse mediante procesos simples. Sin embargo, el mayor problema reside en el hecho de que los materiales cerámicos son relativamente inertes y, por lo general, presentan poca mojabilidad por metales líquidos. Esto es debido al carácter no metálico de sus enlaces, donde el movimiento electrónico está restringido, con lo que la creación de una intercara metal-cerámica crea una discontinuidad electrónica que conduce a una elevada energía superficial que dificulta el mojado. El concepto de mojabilidad está relacionado con el ángulo que forma el metal fundido sobre la superficie del cerámico. La superficie de cualquier fase tiene asociada una energía libre positiva, γ (J/m²), equivalente a la energía requerida para crear una unidad de área del material. El trabajo de adhesión entre dos fases viene dada por la expresión:^(6,26,29)

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.1)$$

donde A y B representan las superficies libres y AB indica la intercara creada. Dos materiales forman una unión estable cuando el trabajo de adhesión es negativo, es decir, cuando la creación de AB disminuye la energía libre del sistema. Cuando una de las fases es un líquido, podemos relacionar la energía libre con el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido mediante la ecuación de Young:

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.2)$$

donde, SV y LV se refieren a las superficies del sólido y líquido en equilibrio con la atmósfera, SL indica la intercara sólido-líquido y θ es el ángulo de contacto, como se muestra en la *Figura 1.2*.

El mojado ocurre cuando el ángulo θ es inferior a 90° . Sustituyendo la ecuación de Young en la expresión (1.1) se obtiene la ecuación de Dupré:

$$W_{AB} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (1.3)$$

pudiéndose conocer la energía necesaria para la formación de una nueva intercara en función del ángulo de contacto del fundido. Tanto el Si_3N_4 como la ZrO_2 presentan baja mojabilidad por metales fundidos.⁽²⁹⁾

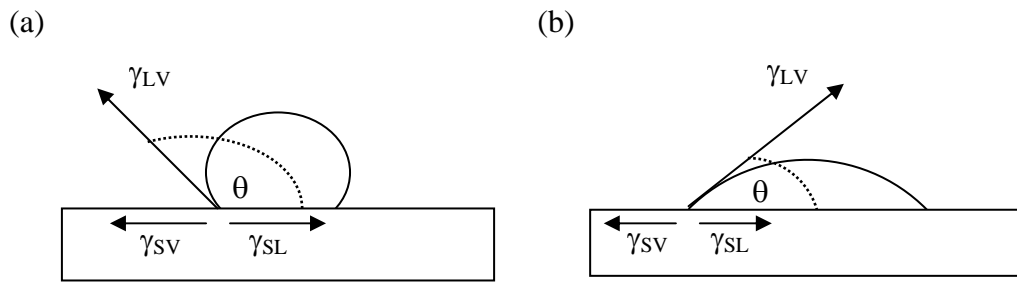


Figura 1.2: Diagrama de la intercara S-L (a) no mojado y (b) mojado

Para mejorar la mojabilidad de los materiales cerámicos se utilizan principalmente dos métodos, como son, el empleo de aleaciones de soldadura con metales activos (“active metal brazes”) y el metalizado del componente cerámico.

1.3.2.1 ALEACIONES CON METALES ACTIVOS

La unión de materiales cerámicos utilizando aleaciones con metales activos data de mediados de los años cuarenta, y se aplicó inicialmente en la industria electrónica. Desde entonces, se han hecho grandes avances, introduciendo nuevos tipos de aleaciones e incrementando los campos de aplicación.⁽¹⁹⁾

Estas aleaciones contienen agentes que mejoran el mojado,^(3,30) tales como el Ti, Zr, Nb o Y. Estos elementos pueden incorporarse directamente en la aleación o bien pueden utilizarse como recubrimiento de la superficie cerámica (como metal activo o como compuesto que descomponga para dar lugar a dicho metal) como se verá en el siguiente apartado.

1.3.2.2 METALIZADO

El metalizado es una preparación superficial en el que hay que tener en cuenta diversos parámetros, como las características microestructurales del material cerámico (por ejemplo, la presencia de fases vítreas intergranulares), técnica de metalizado a utilizar, aplicación final de la unión, etc.

Existen distintas técnicas para llevar a cabo la metalización,^(19,31,32) que se pueden clasificar como:

1.3.2.2.1 Técnicas de polvo metálico sinterizado.

Se utiliza polvos metálicos finos mezclados con un aglomerante para conseguir una suspensión o pasta que se aplica sobre la superficie cerámica. Este recubrimiento se sinteriza, previa eliminación de los orgánicos, en atmósfera controlada. Los más utilizados son el Rh, Fe, Ni, Cr, Mo y W, siendo estos dos últimos los más utilizados para aplicaciones de elevada temperatura.

El proceso más conocido es el denominado “Moli-manganeso”,⁽³³⁾ ya que fue una de las primeras técnicas de metalización que se usaron para unir cerámicas, como la alúmina a metales. Para ello, se utiliza una mezcla de Mo y Mn, o sus óxidos, y el proceso se lleva a cabo en una atmósfera húmeda de H₂ aplicando temperaturas entre los 1000 y 1800 °C.

1.3.2.2.2 Técnicas de aleaciones de metal activo.

El metal activo más utilizado es el titanio, siendo el proceso TiH_2 el más conocido y aplicado. Al igual que ocurriría con el proceso del moli-manganeso, el TiH_2 se aplica sobre la superficie cerámica en forma de suspensión o pasta. El TiH_2 descompone a 350-500 °C en vacío liberando el metal, que mediante reacciones redox da lugar a la formación de capas de carburo de titanio, nitruros u óxidos.⁽³⁴⁾ Al aumentar la temperatura, la aleación de soldadura funde, mojando la superficie cerámica debido a la presencia de titanio.

1.3.2.2.3 Técnicas de depósito en fase vapor.

Estas técnicas se dividen en depósito físico en fase vapor (PVD) y depósito químico en fase vapor (CVD).⁽³⁵⁾

- **PVD:** El mayor interés que presenta esta técnica reside en el hecho de que se pueden depositar capas metálicas muy delgadas en poco tiempo sin un calentamiento excesivo del sustrato. “Ion plating”, “arc ion plating” y la pulverización catódica son ejemplos de procesos por PVD.
- **CVD:** En este tipo de procesos tienen lugar reacciones heterogéneas sobre el sustrato cerámico. La presión del gas en la cámara de reacción varía entre 10^3 y 10^4 Pa, y para obtener recubrimientos de calidad se requieren temperaturas de alrededor de 1000 °C. Mediante CVD asistido por plasma es posible obtener cerámicas metalizadas a menor temperatura.

1.3.2.2.4 Metalización mecánica

Esta técnica es un método nuevo, fácil y rápido, para metalizar materiales cerámicos, desarrollado y patentado por el Jülich Research Center, en Alemania, e inicialmente utilizado para metalizar alúmina y circonita con titanio.⁽³¹⁾ Las superficies cerámicas se metalizan mediante fricción de un metal. Las ventajas que presenta este

método son múltiples ya que:

- a. La metalización ocurre a temperatura ambiente
- b. No se utilizan productos químicos, con lo que no se generan residuos.
- c. Se pueden escoger distintos metales y aleaciones
- d. Se puede seleccionar la sección a recubrir.
- e. Aplicable a procesos a gran escala.

1.3.3 SELLADO VITREO/ESMALTADO

Una forma de unión indirecta en fase líquida, muy usada para aislar eléctricamente, es el sellado vítreo. Normalmente, se inserta una mezcla oxídica entre dos piezas cerámicas o entre un metal y una cerámica, elevando la temperatura hasta que se funde. Como en el caso de los metales, los vidrios deben de satisfacer al menos dos criterios: en primer lugar, tiene que mojar las superficies de los sustratos, y además, su coeficiente de expansión térmico tiene que ser compatible con el que posean las piezas a unir.⁽²¹⁾

En general, los vidrios mojan bien las cerámicas oxídicas y los metales que posean capas de óxido, formando interfaces de baja energía. Si esta capa es demasiado fina como para que se disuelva durante el proceso o es inexistente, tanto el mojado como las características de la unión se ven afectadas, por lo que se hace necesario en algunos casos preoxidar el metal, poniendo especial atención a que la capa de óxido tenga una buena adherencia al el sustrato.

Dependiendo del rango de temperaturas de aplicación, se pueden clasificar en distintos tipos:⁽¹⁹⁾

- *Vidrios de baja temperatura.* Poseen buenas propiedades eléctricas y resistencia a la corrosión, siendo ampliamente utilizados en la industria electrónica. Se pueden clasificar en cristalinos o no cristalinos, dependiendo de su estado después de la unión. Como no cristalinos, encontramos boratos como B_2O_3 - PbO - ZrO_2 o B_2O_3 - PbO - SiO_2 , con temperaturas de unión de 300 a 700 °C. Los

cristalinos presentan mayor resistencia y mejores características eléctricas, como ejemplos encontramos $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ y $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

- *Vidrios de alta temperatura.* En muchas aplicaciones, las uniones cerámica-cerámica se ven sometidas a altas temperaturas y para ello se pueden utilizar vidrios basados en Al_2O_3 como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$.

Para la unión de cerámicas no oxídicas (Si_3N_4 , SiC , AlN) se suelen utilizar fases vitreas con composiciones próximas a las que poseen los puntos triples o bordes de grano de estos cerámicos. Por ejemplo, para unir nitruro de silicio se han utilizado distintas composiciones, como son $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,⁽³⁶⁾ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,⁽³⁷⁻³⁹⁾ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,⁽⁴⁰⁾ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ⁽⁴¹⁾ o vidrios de sialon.⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ A este tipo de vidrios se les suelen incorporar pequeñas cantidades de N (del orden de algunos at. %) que mejoran sus propiedades.

Una vez formada la unión, es de vital importancia mantener la integridad de la misma al enfriar, debido a que al disminuir la temperatura, los vidrios se vuelven cada vez más viscosos hasta que solidifican, pudiendo agrietarse. En general, los vidrios tienen coeficientes de expansión menores que los metales, por lo tanto y debido a la fragilidad que presentan, es importante que los CET sean próximos al de las piezas a unir. Además, la diferencia de contracción debe ser al menos inferior al 0.01%, aunque para uniones pequeñas puede llegar al 0.1%.⁽²¹⁾ El rango de combinaciones para unir metales y cerámicos utilizando vidrios es por ello muy limitado. Para solventarlo, se pueden utilizar vitrocerámicos, que son vidrios que cristalizan (devitrifican) al enfriar y que poseen CET mayores que los vidrios.

1.3.4 DIFUSIÓN

A diferencia de lo que ocurriría con las técnicas descritas en apartados anteriores, en esta no se requiere que el agente de unión utilizado moje las superficies a unir, debido a que el proceso se lleva a cabo en estado sólido. Por lo tanto, todos los requisitos y

condiciones recogidos en el apartado 1.2.2 son igualmente necesarios cuando el proceso de unión se lleva a cabo por vía indirecta.

Esta técnica ha sido la escogida para unir dos tipos de materiales cerámicos de alto interés tecnológico, como son el Si_3N_4 y ZrO_2 , debido a la sencillez y ventajas que presenta sobre el resto de métodos expuestos. Frente a las demás técnicas de unión por vía indirecta, se abarata y simplifica el proceso, debido a que no es necesario tratar previamente las superficies a unir. En comparación con las uniones de soldadura, las temperaturas de utilización son mayores y también la resistencia a la oxidación y frente a las técnicas de unión directa, se reducen las condiciones de presión y temperatura, aumentando así el rango de cerámicas utilizables.

Como agentes de unión se pueden emplear, en este caso, tanto láminas como polvos. El uso de láminas metálicas ofrece la posibilidad de reducir el tiempo, temperatura y presión requeridos, así como la relajación, mediante deformación plástica y elástica, de las tensiones residuales que se generen en el proceso, mejorándose así la resistencia de dichas uniones^(45- 48). En cuanto al uso de polvos, nos ofrece una amplia gama de posibilidades, ya que éstos pueden ser tanto de la misma como de distinta composición de los cuerpos a unir. Una manera de obtener uniones entre materiales que presenten una gran diferencia en sus coeficientes de expansión térmicos, es la utilización de un material gradiente (denominados FGM) como agente de unión. Estos se consiguen generando capas en las que la concentración de ambos compuestos varíe paulatinamente, produciéndose así un cambio gradual en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas a lo largo del material. Con esto, se pretende reducir las tensiones que se generarían tras la unión de ambos materiales y que conducirían al fallo de la misma.

2. REFERENCIAS

1. J. Moorhead, H. Keating. "Direct brazing of ceramics for advanced heavy-duty diesels". *Welding Journal*, **65**, 17-31 (1988)
2. J. G. Heinrich, H. Krüner. "Silicon nitride materials for engine applications" cfi/Ber. DGK 72 167-174 (1995)
3. R. W. Rice. "Joining of Ceramics" en *Advances in Joining Technology*. Brooke Hill, Boston. 1975. Pgs. 69-111
4. H. Mizuhara, E. Huebel, T. Oyama. "High-reliability joining of ceramic to metal". *Ceramic Bulletin*, **68**, [9], 1591-1599, (1989)
5. S. B. Sinnott, E. C. Dickey. "Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and meso-scale properties. *Materials Science and Engineering*, **R43**, 1-29, (2003)
6. R. E. Loehman, A. P. Tomsia "Joining of Ceramics" *Ceramic Bulletin*, **67**, [2], 375-80 (1988)
7. M. Sarandi, M. Gudze, P. Evans. "Application of ion implantation to ceramic/metal joining" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **127/128**, 669-672, (1997)
8. J. W. Park, P.F. Mendez, T.W. Eagar "Strain energy distribution in ceramic-to-metal joints" *Acta Materialia*, **50**, 883-899 (2002)
9. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada "Effect of interlayers in ceramic-metal joints with thermal expansion mismatches". *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, [12], C-256-C-257 (1984)
10. B. H. Rabin, R. L. Williamson, S. Suresh. "Fundamentals of residual stresses in joints between dissimilar materials". *MRS Bulletin*, **20**, 37-39 (1995)
11. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada "Effect of thickness on direct bonding of silicon nitride to steel". *Journal of the American Ceramic Society*, **68**, [12] C-334-C-335 (1985)
12. S. P. Kovalev, P. Miranzo, M. I. Osendi "Finite element simulation of thermal residual stresses in joining ceramic with thin metal interlayers" *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, [9], 2342-48 (1998)

-
13. B. H. Rabin, R. L. Williamson “The effect of interlayer properties on residual stresses in ceramic-metal joining” en Ceramic Joining. Ceramic Transaction. Vol. 77. American Ceramic Society. 1997 Pg. 137-47
 14. K. Suganuma, Y. Miyamoto, M. Koizumi. “Joining of ceramics and metals”. *Annual Review Material Science*, **18**, 47-73, (1998)
 15. J. M. Howe “Bonding, structure and properties of metal/ceramic interfaces: Part 2 Interface fracture behaviour and property measurement” *International Materials Reviews*, **38**, [5], 257-271 (1993)
 16. N. Iwamoto “Joining and coating” en Handbook of Advanced ceramics. S. Somiya et al. (Eds) Elsevier Inc. 2003 Pg 629- 644.
 17. A. M. K. Esawi, M. F. Sabih “Computer-based selection of joining processes. Methods, software and case studies”. *Materials and Design*, **25**, 555-564, (2004)
 18. J. Intrater “The challenge of bonding metals to ceramics”. *Machine Design*, **61**, 95-100, (1989)
 19. M. Schwartz “Joining of structural ceramics” en Handbook of Structural Ceramics. Ed: McGraw Hill, Inc. 1992
 20. M. G. Nicholas, D. A. Mortimer “Ceramic/metal joining for structural applications”. *Materials Science and Technology*., **1**, 657-665, (1985)
 21. M. G. Nicholas. “Joining Structural Ceramics” en Designing interfaces for technological applications. Ed. Por S.D. Peteves, Elsevier, London (1989), 49-76
 22. G. Elssner, G. Petzow, “Metal/Ceramic Joining” *ISIJ Internacional*, **30**, [12], 1011-1032, (1990)
 23. G. Elssner “Diffusion bonding” en Joining Ceramics, Glass and Metals. Proceedings of the 4th International Conference. May 1993. (Germany). 241-255
 24. V. A. Greenhur, T. R. Chapman. “Engineering High-Quality Ceramic-Metal Bonds” en Advances in Joining of Ceramics. Publicado por The Amercian Ceramic Society. S. Somiya et al. (Eds) Elsevier Inc. 2003
 25. B. Derby. “Diffusion Bonding” en Joining of Ceramics. Editado por M. G. Nicholas. Chapman and Hall. 1990
 26. J. M. Howe “Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 Chemical bonding, chemical reaction and interfacial structure”. *International Materials Reviews*, **38**, [5], 233-256, (1993)

27. E. Lugscheider, W. Tillmann, W. Weise “Heat and oxidation resistant joints by active brazing”. Proceedings of the 4th International Conference. May 1993. (Germany).Pg:99-107
28. J. A. Fernie “Joining Ceramic Materials” en Ceramic Joining. Ceramic Transactions. Vol 77 (1997) Ed. The American Ceramic Society.
29. J. A. Pask, A. P. Tomsia “Wetting, surface energies, adhesion, and interface reaction thermodynamics” Engineered Materials Handbook. Vol.4: Ceramic and Glasses. ASM International. 1991. 482-492
30. A. K. Jadoon, B. Ralph, P. R. Hornsby “Metal to ceramic joining via a metallic interlayer bonding technique”. *Journal of materials processing technology*, **152**, 257-265, (2004)
31. R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A. Buschinelli “Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing” *Cerâmica*, **49**, 178-198, (2003)
32. J. Intrater “Review of some processes for ceramic to metal joining” *Materials & Manufacturing Processes*, **8**, [3], 353-373, (1993)
33. J. A. Pask “From technology to the science of glass/metal and ceramic/metal sealing”. *Ceramic Bulletin*, **66**, [11], 1587-1592, (1987).
34. M. G. Nicholas. “Reactive wetting and brazing of ceramics” en Joining Ceramics, Glass and Metals. Proceedings of the 4th International Conference. May 1993. (Germany). 57-67
35. M. Schwartz “Coatings” en Handbook of Structural Ceramics. Ed: McGraw Hill, Inc. 1992
36. M. L. Mecartney, R. Sinclair, R. E. Loehman, “Silicon nitride joining”. *Journal of the American Ceramic Society*, **68**, [9], 472-78, (1985)
37. P. A. Walls, M. Ueki “Joining SiAlON ceramics using composite β -SiAlON glass adhesives” *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, [9], 2491-97, (1992)
38. S. J. Glass, F. M. Mahoney, b. Quillan, J. P. Pollinger, R. E. Loehman “Refractory oxynitride joints in silicon nitride” *Acta Materialia*, **46**, 2393-99, (1998)
39. R.J. Xie, M. Mitomo “Joining of silicon nitride ceramics for high temperature applications”. *Journal of Material Research*, **15**, [1], 136-41 (2000)
40. M. A. Sainz, P. Miranzo, M.I. Osendi “Silicon nitride joining using silica and yttria ceramic interlayers”. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, [4], 941-46 (2002)

-
41. F. Zhou, Z. Chen “Bonding of silicon nitride ceramic composites with Y_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 mixtures”. *Journal of Material Research*, **17**, [8], 1969-1972, (2002)
 42. L. M. Weldon, S. Hampshire, M. J. Pomeroy “Joining of ceramics using oxide and oxynitride glasses in the Y-Sialon system”. *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 1941-1947, (1997)
 43. J. Chen, P. Wei, Q. Mei, Y. Huang “The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining” *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2685-2689, (2000)
 44. F. Zhou, C-M. Suh, S-S Kim “Interfacial reaction and joint strength of silicon nitride ceramic composites bonded with Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4 mixture”. *Materials Letters*, **55**, 55-60, (2002)
 45. A. Abed, P. B. Hussain, I. S. Jalham, A. Hendry “Joining of sialon ceramics by a stainless steel interlayer”. *Journal of the European Ceramic Society*. **21**, 2803-2809, (2001)
 46. T-W. Kim, H-S. Chang, S-W, Park “Re-distribution of thermal residual stress in a brazed Si_3N_4 /stainless steel joint using laminated interlayers”. *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 973-976, (2001)
 47. J. G. Duh, W. S. Chien “Microstructural characteristics in Ni/zirconia bonding”. *Journal of Materials Science*, **25**, 1529-1536, (1990)
 48. R. H. Verter, G. D. Ouden “Diffusion bonding of zirconia to silicon nitride using nickel interlayers” *Journal of Materials Science*, **33**, 4525-4530, (1998)

Capítulo 2

Métodos Experimentales

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas experimentales más importantes utilizadas para la realización de este trabajo.

1. FABRICACIÓN DE MATERIALES DENSOS

Previo a la obtención de uniones, fue necesaria la fabricación de materiales densos de Si_3N_4 y 3Y-ZrO_2 . Para ello, se utilizaron las etapas de homogeneización, prensado y sinterización de los polvos de partida.

1.1 MATERIALES DE PARTIDA

1.1.1 NITRURO DE SILICIO

Para la fabricación de los materiales de Si_3N_4 se emplearon polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ SN-E10, de la casa UBE Industries LTD (Japón), y como aditivo de sinterización polvos de

Y_2O_3 , grado C, de la firma H. C. Starck (Alemania). En la *Tabla 2.1* se recogen a modo de referencia, el diámetro medio de partícula (d_{50}), la superficie específica (S_{BET}) y las pequeñas impurezas de los polvos. En ambos casos, son polvos muy finos, de alta pureza y de elevada reactividad. La composición formulada fue 90% de $\alpha-Si_3N_4$ y 10% de Y_2O_3 en peso.

Tabla 2.1: Características de los polvos de partida

	Si_3N_4	Y_2O_3
D_{50} (μm)	0,6	1,2
S_{BET} (m^2/g)	9-13	14
O (% peso)	1,11	-
Al (% peso)	< 0,005	-
Fe (% peso)	< 0,01	0,0008
Ca (% peso)	< 0,005	0,0007
Si (% peso)	-	0,007

1.1.2 ÓXIDO DE CIRCONIO

Se emplearon polvos de óxido de circonio estabilizado con 3% mol. de Y_2O_3 (3Y-TZ), de la casa Tosoh Corporation, (Japón). En la *Tabla 2.2* se recogen el diámetro medio de partícula, la superficie específica (S_{BET}), el porcentaje en peso de Y_2O_3 y los contaminantes presentes en el polvo.

1.2 HOMOGENEIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

En el caso del nitruro de silicio, para conseguir una buena homogeneización de los polvos de Si_3N_4 e Y_2O_3 , se empleó la técnica de molienda por atricción.⁽¹⁾ Para ello, se utilizó un molino de atricción con paredes y aspas de teflón conectados al eje de un motor

que proporcionaba una velocidad de giro de 1320 r.p.m. Como medio de molienda, se eligieron bolas de Si_3N_4 , para minimizar la contaminación, de 2 mm de diámetro y como medio líquido alcohol isopropílico, ya que sus radicales, de carácter hidrófobo, dan lugar a una repulsión químico-electrostática interparticular que evita la aglomeración y facilita la dispersión de las partículas. Las proporciones empleadas fueron las siguientes: 100 gramos de polvo (90 gramos de Si_3N_4 + 10 gramos de Y_2O_3), 400 gramos de bolas y 600 cm^3 de alcohol isopropílico y el tiempo de molienda empleado fue de 3 horas. Una vez preparada la suspensión se evaporó el alcohol por secado a 60 °C en una estufa. A continuación la humedad residual se eliminó con un secado final a 100 °C durante 24 horas. Una vez seco, el polvo se tamizó utilizando una malla de luz de 100 μm .

Tabla 2.2: Características de los polvos 3Y-TZ

	ZrO₂
d₅₀ (μm)	0,28
S_{BET} (m^2/g)	0,77
Y₂O₃ (% peso)	5,26
Al₂O₃ (% peso)	0,005
SiO₂ (% peso)	0,005
Fe₂O₃ (% peso)	0,002
Na₂O (% peso)	0,021

1.3 PRENSADO

Previo a la sinterización, los polvos de 3Y-ZrO₂ se compactaron mediante prensado uniaxial, utilizando un troquel de 6 x 6 cm y aplicando una presión de 27 MPa, seguido de un prensado isostático a 196 MPa. Para ello, se añadió a los polvos un 5% en peso de resina acrílica Paraloid B 67 como aglomerante, y se homogeneizó utilizando acetona debido su volatilidad.

1.4 SINTERIZACIÓN

La sinterización es la etapa esencial para la densificación de los materiales cerámicos y la responsable de la mayoría de las aplicaciones prácticas de los productos, dado que en esta etapa se definen sus propiedades finales. Ésta, se realiza a temperaturas suficientemente altas para que los mecanismos de transporte de masa se hagan operativos. La fuerza conductora de la sinterización es la disminución de la energía del sistema asociada a la reducción de la energía de superficie específica de las partículas fruto del fenómeno de densificación y crecimiento de grano.⁽²⁾

La interacción entre las partículas puede ocurrir mediante difusión en estado sólido, típico de los sistemas oxídicos y polvos de alta pureza, o mediante procesos de solución/precipitación en presencia de líquidos, como en el caso del nitruro de silicio,⁽³⁾ el cual solo sinteriza si se forma una fase vítrea en borde de grano que favorezca el transporte de masa entre granos.

1.4.1 NITRURO DE SILICIO

La técnica de prensado en caliente se usa para la sinterización de materiales cerámicos, tanto a escala industrial como de laboratorio. Este proceso consiste en someter un compacto de polvos a la acción simultánea de temperatura y presión mecánica. La aplicación de una energía mecánica adicional promueve el transporte de masa a elevada temperatura a través de procesos de deformación y difusión, lo que acelera la cinética de densificación. Las principales ventajas de esta técnica son la obtención de materiales densos con un tamaño de grano fino, empleando una temperatura y un tiempo de sinterización inferiores a los utilizados en los procesos de sinterización convencional. Su principal limitación radica en la imposibilidad de obtener piezas con geometrías complejas, siendo necesario un mecanizado posterior que encarece el proceso. Por este motivo, el prensado en caliente sólo se usa para productos cerámicos comerciales de elevado valor añadido como ventanas ópticas, herramientas de corte, algunos componentes en la

industria nuclear y en componentes de motores de combustión, absorbentes de microondas, materiales electro-ópticos, etc.^(4,5)

El horno de prensado en caliente utilizado para la sinterización de los materiales es de la casa KCE (Alemania), modelo HPW 150/200-2200-100AS. La composición en polvo se coloca en el interior del horno dentro de un troquel de grafito de alta densidad, capaz de soportar presiones de hasta 50 MPa y temperaturas de 2200 °C sin que se produzcan fallos en su estructura. La cámara del horno, la resistencia y la fibra aislante son también de grafito. La temperatura se mide con un termopar de W/Re tipo C y con un pirómetro óptico para el control de temperaturas superiores de los 1600 °C. Como todos los componentes del horno son de grafito, la atmósfera de sinterización debe ser vacío (~ 6 Pa), nitrógeno o argón. Para evitar posibles reacciones con el pistón y el molde se emplea papel de grafito recubierto con nitruro de boro. Si el coeficiente de expansión del material densificado es menor que el del grafito se produce un ajuste de la pieza en el interior del troquel, por lo que se emplean camisas desechables de grafito poroso que, además, protegen el troquel de posibles reacciones.

La densificación se realizó en dos etapas. La primera en vacío y la segunda en atmósfera de N₂ (0.1 MPa). La temperatura de sinterización fue de 1750 °C y la presión de 50 MPa. El tiempo utilizado para la sinterización fue de 90 minutos. En la *Figura 2.1* se recoge el ciclo térmico utilizado.

1.4.2 ÓXIDO DE CIRCONIO

La sinterización del material de óxido de circonio se realizó en aire en un horno de cámara con resistencias de siliciuro de molibdeno, a 1500 °C durante 90 minutos. En la *Figura 2.2* se muestra el ciclo de sinterización utilizado, donde se añadió una etapa adicional a 400 °C durante 69 minutos para eliminar los orgánicos.

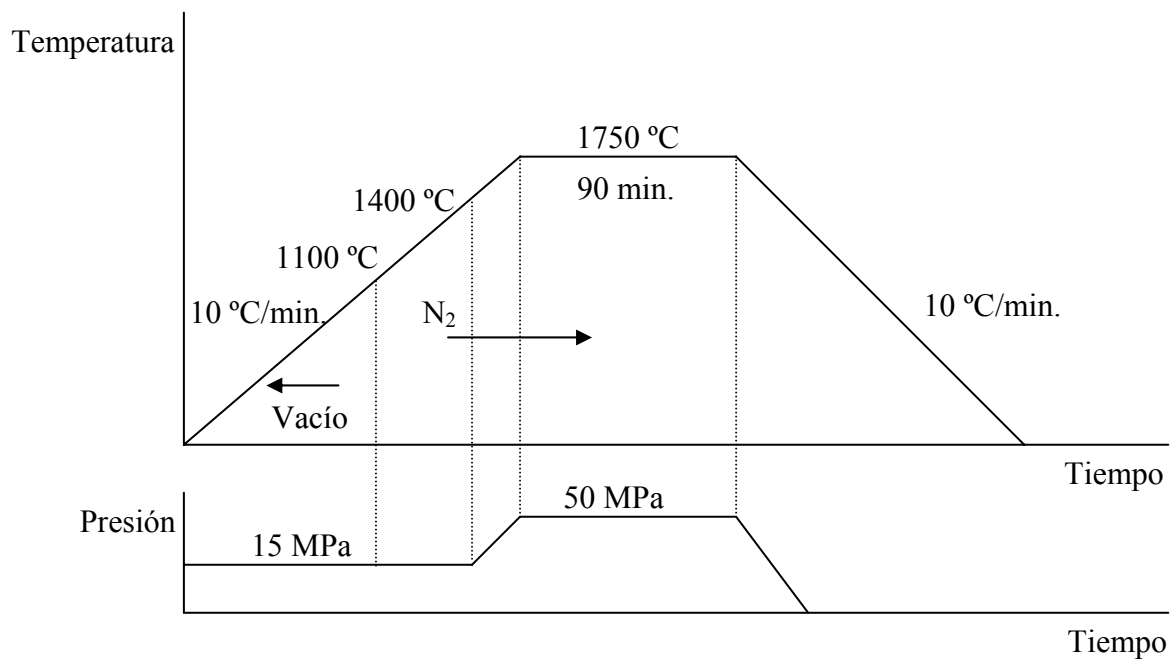


Figura 2.1: Esquema del ciclo de prensado en caliente utilizado para la fabricación de los materiales de Si_3N_4

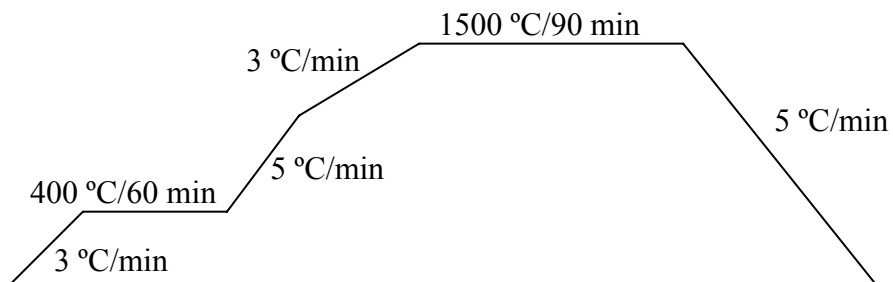


Figura 2.2: Ciclo de sinterización utilizado para el óxido de circonio.

2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Tanto las piezas cerámicas densas como las uniones obtenidas, necesitaron distintos procesos de preparación para ser caracterizadas y estudiadas posteriormente. Las dimensiones de las piezas sinterizadas fueron de ~ 45 mm de diámetro y 5 mm de espesor para el nitruro de silicio y de $42 \times 42 \times 6$ mm para las de óxido de circonio.

2.1 CORTE Y RECTIFICADO

Tras la sinterización, las muestras obtenidas se cortaron en barras utilizando un equipo de corte y rectificado modelo RS50/25, de la casa GER, Alemania, con una velocidad de corte de 3000 r.p.m. El disco utilizado (modelo B06 del fabricante Roder), poseía un diámetro de 250 mm y un espesor de 1,5 mm. Las superficies se rectificaron en el mismo equipo con una muela impregnada en diamante de tamaño de partícula de $10 \mu\text{m}$, con una velocidad de avance inicial de 10 mm/s y de 6 mm/s para el acabado final.

Los cortes transversales de las uniones y la mecanización de las piezas de níquel denso se llevaron a cabo en una máquina de corte Accutom 50, de la casa Struers. Para los materiales cerámicos se utilizaron discos de corte de granos de diamante embutidos en resina. Con el nitruro de silicio se utilizó un disco de 0,150 mm de espesor y una velocidad de corte de 5000 r.p.m, mientras que para el óxido de circonio se utilizó un disco de 0,300 mm a 3800 r.p.m. Estos discos permiten el máximo de precisión sin pérdida apreciable de material. En cuanto al níquel, se cortó en barras con un disco especial para metales, de granos de alúmina embutidos en resina, con un espesor de 0,490 mm a 2800 r.p.m.

2.2 PULIDO

En primer lugar, las muestras se embutieron en una resina epoxi (Resina Epofix – EPOES, Struers, Dinamarca) que reticula a temperatura ambiente, al ser mezclada con endurecedor (Epofix – EPOAR) en una proporción volumétrica de 8/1. Esta resina no

presenta apenas contracción y adquiere la dureza apropiada para la manipulación de las muestras durante el proceso.

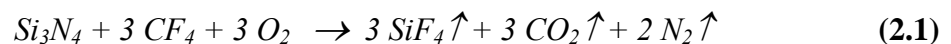
Se llevó a cabo un desbastado inicial en dos etapas, utilizando para ello una pulidora automática modelo Abrapol (Struers, Dinamarca). En primer lugar, se realizó un desbastado grueso con un plato de diamante de 65 μm de grano, utilizando agua como lubricante. A continuación se siguió con un desbastado fino en un plato de diamante de 20 μm de tamaño de grano. Una vez desbastadas, las muestras se pulieron utilizando como abrasivo diamante en polvo de 6, 3 y 1 μm en el caso de Si_3N_4 y de 6 y 3 μm para el ZrO_2 , sobre paños de nylon, lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite (DP-Lubricant Blue, Struers, Dinamarca). En el caso de los metales, estos se pulieron utilizando una suspensión de sílice coloidal con un tamaño de grano de 0,04 μm .

2.3 ATAQUE SUPERFICIAL

Para el estudio microestructural de las muestras, es necesario realizar un ataque superficial con el fin de revelar los bordes de grano, el cual dependerá principalmente del tipo de material a estudiar.

2.3.1 NITRURO DE SILICIO

Las muestras de Si_3N_4 se atacaron en un reactor de plasma de la firma EMITECH (Reino Unido), modelo K1050X. Este equipo dispone de una cámara cilíndrica de Pirex de 110 mm de longitud y de 160 mm de diámetro. La fuente de radiofrecuencia opera entre 25 y 75 W, a 13,56 MHz y a una presión entre 0,5 y 1 mbar. El tratamiento seleccionado fue de 3 minutos en un plasma de CF_4 + 5% en volumen de O_2 , ajustando el flujo de forma que la presión dentro de la cámara fuera de 300 Pa. Este plasma actúa sobre los granos de Si_3N_4 según la siguiente reacción química:



dejando inalterada la fase secundaria, pudiéndose apreciar la distribución de las diferentes fases presentes.

2.3.2 OXIDO DE CIRCONIO

El ataque térmico consiste en un tratamiento a una temperatura inferior a la de sinterización, durante tiempos cortos con el fin de evitar que la microestructura del material cambie debido a procesos de crecimiento de grano. Para el ZrO_2 se seleccionó una temperatura de 1350 °C (150 grados por debajo de la del tratamiento de sinterización) durante 10 minutos, en aire.

2.3.3 METALES

La microestructura de las láminas de níquel y acero inoxidable se reveló utilizando un ataque químico con el reactivo denominado Marble, que consiste en una mezcla de sulfato cúprico (10 g), ácido clorhídrico (50 ml) y agua (50 ml). Para ello, las muestras se sumergieron en este reactivo durante 10 segundos.

3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1 DENSIDAD

La determinación de la densidad de las muestras sinterizadas se realizó por el método de Arquímedes, utilizando agua destilada como fluido de inmersión. Para ello se ha empleado un dispositivo acoplado a una balanza monoplato de precisión PE 300, de la casa Mettler (Suiza), que permite registrar el peso de las muestras sumergidas en el líquido. Si se denomina M_{sec} a la masa de la muestra seca, M_{sum} a la masa cuando está sumergida, M_{sat} a la masa de la muestra extraída y saturada de agua y ρ_{H_2O} la densidad del agua la temperatura ambiente, el valor de la densidad real ρ_{REAL} viene dado por la expresión:

$$\rho_{REAL} = \left(\frac{M_{sec}}{M_{sat} - M_{sum}} \right) \rho_{H_2O} \quad (2.2)$$

Los valores de densidad medidos para los materiales de Si₃N₄ y ZrO₂ sinterizados fueron de $3,21 \pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$ y $6,06 \pm 0.02 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente. Considerando que la composición utilizada de Si₃N₄ tiene una densidad teórica de $3,30 \text{ g/cm}^3$, calculada según la regla de las mezclas a partir de las proporciones originales, se alcanza una densidad del 97% de la teórica. Por el contrario, la muestra de Y-TZP conseguiría 99% de la teórica para el t-ZrO₂ (Tabla 4.2)

3.2 DIFRACCIÓN DE RX (DRX)

Para determinar las fases cristalinas de los diferentes materiales estudiados, se utilizó un difractómetro Siemens modelo D5000 con un generador Kristalloflex 710. La radiación empleada fue la correspondiente a la línea K_α del cobre ($\lambda = 1,54051 \text{ Å}$) filtrada con ventana de níquel, siendo las aperturas de salida y entrada de 0.27 mm. Las condiciones de ensayo de los análisis fueron: intensidad de corriente 30 mA, diferencia de potencial de 50 kV y velocidad de barrido 2°/min. Los difractogramas se registraron en el rango 2θ entre 10 y 70° y la identificación de las fases se realizó comparando los espectros obtenidos con los datos de referencia PDF (Powder Diffraction Files) compilados por el ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data) a los que se accede con el software del equipo.

En cuanto a las uniones, para evidenciar la formación de nuevas fases en la intercara, se realizaron análisis de difracción de RX sobre las superficies de fractura. Los difractogramas se obtuvieron seleccionando un ángulo de incidencia rasante para disminuir la penetración de los Rayos X, con objeto de analizar solo las capas superficiales. La penetración de los RX depende del ángulo de incidencia según la expresión:⁽⁶⁾

$$Penetración = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi}{2\mu x \sin \theta \cos \psi} \quad (2.3)$$

donde θ es la mitad del ángulo de difracción, $\psi = (\alpha - \theta)$, siendo α el ángulo de incidencia y μ el factor lineal de atenuación de la radiación del material, que no depende del estado físico ni de la porosidad. Este factor está asociado con el factor de absorción atómico μ^* , tabulado para los distintos átomos,⁽⁷⁾ de acuerdo con la expresión:

$$\mu^* = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.4)$$

siendo ρ la densidad del material. Por ejemplo, para el nitruro de silicio y los aceros utilizando un ángulo de incidencia (α) de 0,5°, la penetración de los rayos X resulta ser de 5 y 1 μm respectivamente, que es apreciablemente menor que la resultante para las condiciones normales de barrido ($\approx 25 \mu\text{m}$).

3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA (MORL)

Para una primera evaluación del aspecto de los materiales, así como para observar el grado de acabado de las distintas etapas del pulido (arranque, grado de desbaste, etc.) se utilizó la microscopía óptica de luz reflejada, MORL, utilizando un microscopio óptico modelo H-P1, Carl-Zeiss, Alemania, que permite trabajar con luz polarizada e incorpora una cámara fotográfica y un equipo automático de video con impresora de imágenes.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El análisis microestructural de los materiales utilizados, así como de las uniones, se realizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo DMS-950 (Carl-Zeiss, Alemania). Este microscopio tiene un poder de resolución de 7 nm. El equipo tiene acoplado una unidad de microanálisis por dispersión de energía de rayos X, EDS, de la

casa Tracor Northerm, que incorpora en su programa la corrección ZAF. Esta corrección ZAF tiene en cuenta la influencia del número atómico (Z), la absorción del detector (A) y la fluorescencia de rayos X inducida en la muestra (F). El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV.

Además, se utilizó también un microscopio de emisión de campo, modelo S-4700 de la casa Hitachi, asociado con microanálisis, modelo Nora System SIX X-Ray (Termo, Madison, USA). Este microscopio tiene un mayor poder de resolución (2,5 nm).

3.5 MICROSONDA

Los análisis mediante microsonda electrónica se llevaron a cabo en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru, de la Universidad Complutense de Madrid. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JM-6400, de la casa JEOL, con microsonda de 40 Kv.

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Los estudios de TEM se realizaron en colaboración con el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid. El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue un Philips Tecnai 20, provisto de microanálisis de rayos X (EDX), combinando imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF), así como el análisis de diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SADP) y nanodifracción (NBDP). Con este microscopio se estudiaron las interfaces Si_3N_4 /acero. Se preparó un disco de la zona de la intercara de unión Si_3N_4 -acero- Si_3N_4 de 3 mm de diámetro y de aproximadamente 1 mm de espesor embutido en un anillo de Cu. Posteriormente, estos discos se adelgazaron mecánicamente hasta conseguir un espesor de $\sim 100 \mu\text{m}$, utilizando para ello papel de SiC de granulometría 320, 800 y 1000 gritt. A continuación, la parte central se adelgazó mediante una pulidora cóncava Dimple Grinder Model 656, hasta obtener un espesor de $\sim 40\text{-}50 \mu\text{m}$, utilizando como abrasivo pasta de

diamante de 3 y 1 μm . La etapa final de adelgazamiento se realizó por bombardeo de iones argón con un adelgazador iónico BAL-TEC Model Res 100, operando inicialmente a una diferencia de potencial de 7 kV y una corriente de 2 mA. La última hora de bombardeo iónico se realizó en condiciones más suaves empleando una tensión de 2 kV y una corriente de 1 mA, para minimizar el daño introducido en las muestras.

3.7 ANÁLISIS DE IMÁGEN

Para estimar la porosidad de los materiales gradientes, se utilizó un analizador de imagen automático, modelo Leica Qwin Pro versión 2,5 (Leica Microsystems Imaging Solutions Ltd., Reino Unido) sobre fotografías obtenidas por MEB. Se midió el diámetro equivalente, que es el diámetro que poseería una esfera de área igual a la de nuestro objeto.

3.8 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Los análisis termogravimétricos realizados sobre suspensiones de níquel se llevaron a cabo en un equipo Netzsh STA409, entre temperatura ambiente y 1200 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min tanto en aire como en atmósfera de argón.

4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

4.1 DUREZA

La dureza de los materiales se ha obtenido mediante diversos ensayos de indentación.

4.1.1 Si_3N_4

La dureza de los materiales de nitruro de silicio se obtuvo a partir del método de indentación Vickers, utilizando un durómetro modelo AVK8 de la casa Leco, Japón. Para

ello se utilizó como indentador una pirámide de base cuadrada de diamante, con un ángulo entre caras (2φ) de 136° . El ensayo se realizó sobre muestras pulidas, aplicando una carga, P , durante un tiempo fijo. La dureza Vickers (H_v) se obtuvo aplicando la siguiente fórmula:⁽⁸⁾

$$H_v = P/\alpha_o a^2 \quad (2.5)$$

donde a es el radio de la huella de indentación (*Figura 2.3*) y α_o es igual a dos para indentadores Vickers. Las indentaciones se realizaron empleando cargas de 49 N durante 5 segundos.

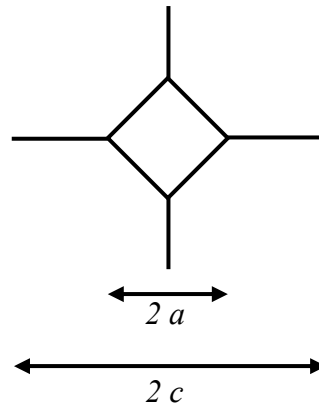


Figura 2.3: Detalle de una huella por indentación tipo Vickers, donde se reseñan los valores empleados para medir dureza y tenacidad

Estos ensayos, se realizaron tanto en el plano perpendicular como paralelo al eje de prensado. En este último caso, las huellas de indentación se orientaron adecuadamente para conseguir dos sistemas de grietas, con alineaciones perpendicular y paralela al eje de prensado respectivamente, tal y como se muestra en la *Figura 2.4*.

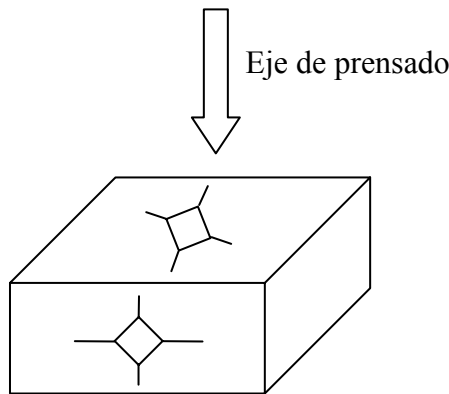


Figura 2.4: Esquema de las indentaciones realizadas sobre el material de nitruro de silicio, tanto en el plano paralelo como perpendicular al eje del prensado

4.1.2 LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE

Para estudiar la dureza de las láminas de acero inoxidable se realizaron ensayos de nanoindentación en colaboración con el departamento de física de la Universidad Carlos III de Madrid, donde se utilizó un nanoindentador (Nanoindenter II, Nano Instruments, Inc, Knoxville, TN) que poseía una punta pirámide triangular tipo Berkovich y que permitía aplicar cargas de mN, así como determinar el desplazamiento del indentador. De esta forma se puede conocer la dureza (H), dividiendo la carga aplicada por el área de la indentación proyectada en la lámina, y el módulo elástico (E) a partir de la curva carga-desplazamiento tras la descarga.⁽⁹⁾ Se realizaron indentaciones tanto en el centro de la lámina como junto al borde de la unión, ya que la gran precisión en el posicionamiento de la punta del indentador nos permitió acercarnos a unas pocas micras del borde de unión, con la idea de determinar el efecto de las tensiones generadas durante el proceso de unión.

Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo controlando la profundidad máxima de penetración de la punta, fijada en 100, 200 y 500 nm, realizándose un mínimo de 10 indentaciones en cada caso, tanto en el borde como en el centro de la lámina de unión. También se hicieron ensayos similares en las láminas originales, con objeto de obtener valores de partida para su posterior comparación. En este caso, las indentaciones se

realizaron a lo largo de las 50 μm de espesor de las láminas previamente embutidas y pulidas para tal fin. De los valores medidos, se desestimaron los conseguidos en los ensayos a 100 y 200 nm, ya que eran anormalmente altos probablemente por efecto de endurecimiento superficial inducido por el pulido. También se descartaron los resultados de las indentaciones cercanas a las intercaras, pues tenían mucha dispersión debido a la deformación que presentaban las huellas.

En la *Figura 2.5* se recoge un esquema de las curvas de carga-descarga que se registraron de indentaciones, donde P es la carga aplicada y h el desplazamiento relativo a la superficie inicial sin deformar. La deformación durante la carga se asume que es de naturaleza tanto plástica como elástica, mientras que durante la descarga se asume que solo se recupera el desplazamiento elástico.⁽¹⁰⁾ El análisis de dichas curvas se llevó acabo siguiendo el método propuesto por Oliver y Pharr.⁽¹¹⁾

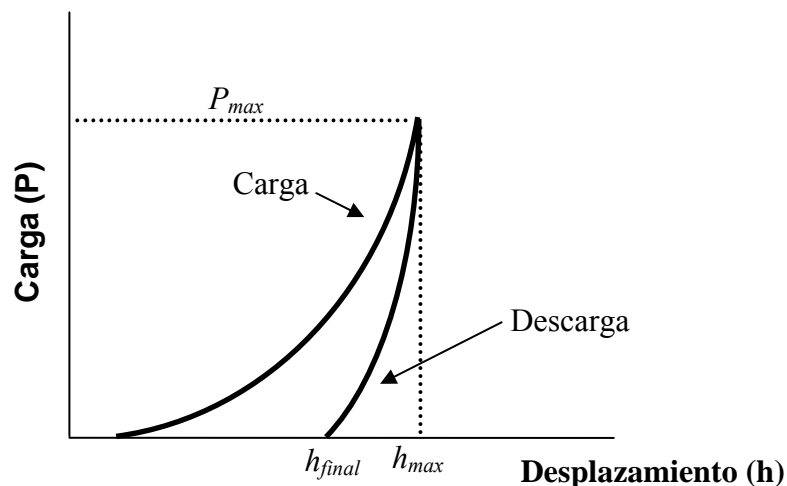


Figura 2.5: Representación de las curvas carga-descarga para indentaciones llevadas a cabo con un indentador Berkovich⁽¹⁰⁾

4.1.3 MATERIALES GRADIENTE

La microdureza de las capas de los materiales gradientes se obtuvo utilizando un microdurómetro Shimadzu, de la Universidad de Aveiro (Portugal) con una punta de indentación tipo Vickers y equipado con un procesador de datos. Los ensayos se llevaron a

cabo aplicando una carga de 147 mN durante 15 segundos, realizando al menos cinco indentaciones en cada capa.

4.2 MODULO ELÁSTICO

El módulo elástico del Si_3N_4 se determinó utilizando un equipo de medida de frecuencia de ultrasonidos Grindsonic, modelo MK5 Industrial de la casa J. W. Lemmens, Bélgica. El funcionamiento de este equipo está basado en la técnica de excitación por impulsos. El procedimiento consiste en hacer vibrar la muestra mediante la aplicación de un ligero impulso mecánico exterior. Un micrófono detecta la vibración generada y un microprocesador realiza un análisis de la frecuencia fundamental de vibración. Con el dato de la frecuencia de resonancia, las dimensiones de la probeta (4 x 3 x 40 mm) y su masa, se calcula el módulo elástico.⁽¹²⁾ Un esquema de este procedimiento puede apreciarse en la *Figura 2.6*. Para la obtención del valor del módulo elástico, se utilizaron un mínimo de cinco probetas y se realizó una media aritmética así como la desviación estándar de las medidas.

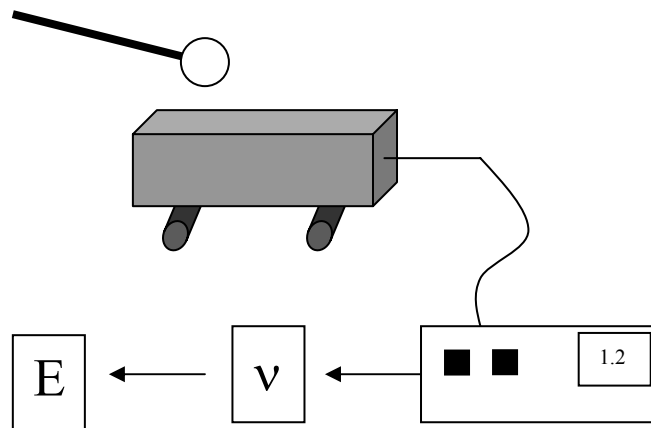


Figura 2.6: Esquema de la medida del módulo elástico

4.3 TENACIDAD

A partir de los ensayos de indentación Vickers, a cargas de 490 N, y conociendo el módulo elástico del Si_3N_4 , se determinó la tenacidad (K_{IC}) aplicando la fórmula desarrollada por Miranzo y Moya,⁽¹³⁾ cuya expresión es la siguiente:

$$K_{IC} = 0,0417 P/(a^{0,42} c^{1,08}) [f(E/H)] \quad c/a \geq 2,8 \quad (2.6)$$

$$K_{IC} = 0,0232 P/(ac^{1/2}) [f(E/H)] \quad c/a \leq 2,8 \quad (2.7)$$

$$f(E/H) = [(B_{exp}^2/\delta) - 1,5]/0,75 \quad (2.8)$$

$$\delta = 2(1 + 3 \ln B_{exp})/3 \quad (2.9)$$

$$B_{exp} = 0,768(E/H)^{0,408} \quad (2.10)$$

donde:

E = módulo de elasticidad

H = dureza Vickers

c = semilongitud de la grieta radial de la indentación Vickers

a = longitud de la huella de indentación

P = carga aplicada

Las medidas se realizaron sobre muestras pulidas y la tenacidad obtenida era la media de al menos cinco indentaciones.

4.4 MÓDULO DE ROTURA DEL Si_3N_4

El módulo de rotura o tensión de fractura (σ_f) se obtuvo mediante ensayos a flexión en cuatro puntos, con distancia de separación entre apoyos de 30 mm (inferiores) y 10 mm (superiores). Se utilizó una máquina de ensayos mecánicos Instron Modelo 114 con una célula estática de carga de 500 Kg y una velocidad del puente de carga de 1 mm/min. La utilización de este método ofrece ventajas frente a la flexión en tres puntos, ya que, al ser

el volumen del material ensayado mayor, refleja mejor la población de defectos del material. Para la realización de las medidas se mecanizaron probetas prismáticas con dimensiones 3 x 4 x 40 mm. La superficie a tracción de las mismas se pulió para evitar defectos que falsearan las medidas. En la *Figura 2.7* se muestra un esquema de la geometría de las probetas y el sistema de apoyos empleados. El módulo de rotura se calculó mediante la expresión: ⁽¹⁴⁾

$$\sigma_f = 3.P.(l_1-l_2)/2.b.w^2 \quad (2.11)$$

donde:

P = Carga de fractura (N)

l_1 = Distancia entre apoyos interiores (30 mm)

l_2 = Distancia entre apoyos superiores (10 mm)

b = Anchura de probeta (mm)

w = Altura de probeta (mm)

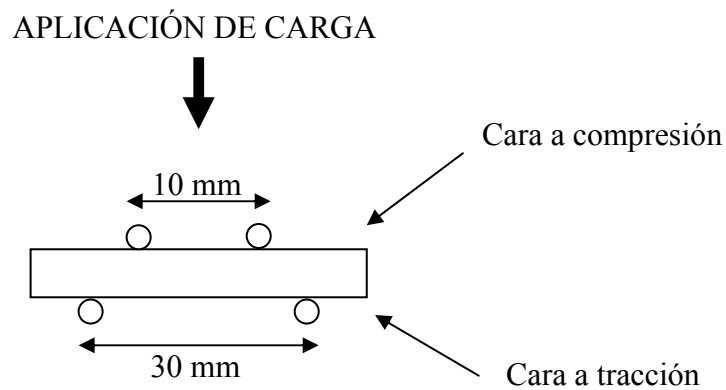


Figura 2.7: Geometría del dispositivo utilizado en la medida del módulo de rotura por flexión en cuatro puntos. Distribución de fuerzas sobre las caras de la probeta. Cada medida es una media de la rotura de al menos cuatro barras.

4.5 RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS UNIONES

La resistencia mecánica de las uniones se determinó mediante ensayos de cizalla utilizando la máquina Instron Modelo 114 con una célula estática de carga de 500 Kg y unas mordazas que evitan el giro de la pieza. La velocidad de puente aplicada en este caso fue de 0,5 mm/min. En la *Figura 2.8* se muestra un esquema de estos ensayos, donde las piezas cerámicas poseen unas dimensiones de 15 x 6 x 4 mm, y la superficie de unión es de 6 x 7,5 mm. Este método, permite la comparación entre piezas de las mismas características dimensionales.

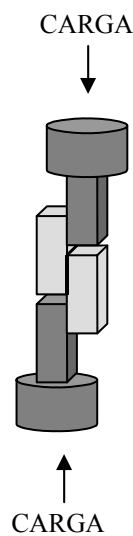


Figura 2.8: Esquema de los ensayos de cizalla realizados a las muestras para conocer la resistencia de las mismas

La resistencia (σ) se calculó a partir de la carga de rotura (Q) y de la superficie de unión (S), aplicando la ecuación:

$$\sigma = Q/S \quad (2.12)$$

5. MEDIDA DE VISCOSIDAD

Para el estudio reológico de las suspensiones $\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ se utilizó un Reómetro RS50 (Haake, Alemania) y los datos fueron registrados y analizados mediante ordenador. Se utilizó el modo de velocidad controlada (Control Rate, CR), ya que permite la medición de curvas de flujo en el que se impone un gradiente de velocidad y se mide el esfuerzo resultante.

Las medidas se efectuaron utilizando un sistema sensor de tipo doble cono-placa de 60 mm de diámetro (DC60/2d). La ranura de medición fue de 87 μm , por lo que el volumen de muestra necesario fue muy pequeño, aproximadamente de 5 ml. Además, este sistema de medición incluye una tapa que evita el secado de la suspensión.

Las condiciones experimentales de medición de las propiedades reológicas en modo CR de las suspensiones fueron las siguientes:

- Incremento lineal de la velocidad de cizalla desde 0 a 1500 s^{-1} en 450 segundos, con una adquisición de 300 datos
- Permanencia a la máxima velocidad de ensayo durante 60 segundos, con una adquisición de 50 datos
- Descenso lineal desde 1500 hasta 0 s^{-1} en 450 segundos, de nuevo con una adquisición de 300 datos.

6. MÉTODO DE UNIÓN

Los ensayos de unión se llevaron a cabo en un horno de alto vacío que posee resistencias de boronitruro pirolítico (Boraelectric® PBN/PG), pantallas de molibdeno y cámara cilíndrica de acero inoxidable (High Vacuum Process, Italia). Este horno tiene dos bombas de vacío, una rotatoria y otra iónica, que permite trabajar en condiciones de alto vacío de $10^{-3} - 10^{-4}\text{ Pa}$ ($10^{-5} - 10^{-6}\text{ mbar}$) y de un pistón de Mo que permite aplicar presión de forma uniaxial, mediante la conexión a la red de aire comprimido, mejorando así la

superficie de contacto de la unión. La temperatura máxima que ofrece este horno era de 1600 °C y la presión máxima es de 200 N. Este horno permite controlar el nivel de vacío, la temperatura y la presión. La temperatura en la muestra se controlaba con un termopar de W/Re 5%-26% adicional en contacto con la muestra.

En el caso de las uniones de Si₃N₄/aceros, se utilizó a modo de comparación, el horno de prensado en caliente descrito en el apartado 1.4.1. En los capítulos 3 y 4 se discutirán para las uniones de Si₃N₄ y de ZrO₂, respectivamente, las condiciones experimentales de unión.

7. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La difusividad térmica de los materiales gradientes se obtuvo mediante el método del pulso láser, utilizando el equipo ThermoFlash 2200 (Holometrix-Micromet Inc., Bedford, EE.UU). En este método, una de las caras de la muestra se calienta de forma homogénea haciendo incidir un pulso láser, el calor absorbido en la superficie se transmite a través de la muestra y se produce un incremento de temperatura en la cara opuesta. Este incremento se recoge en función del tiempo mediante un detector de infrarrojos, situado en la línea de transmisión de calor. El portamuestras está situado dentro de un horno tubular, lo que permite obtener la difusividad a distintas temperaturas. Para ello, se utilizaron muestras planopaparelas cilíndricas, de 12,7 mm de diámetro, con espesores comprendidos entre 1,7 y 2,2 mm, y aplicando un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 700 °C en atmósfera de argón. A cada temperatura, se realizaron tres medidas válidas de difusividad y se obtuvo el promedio de las mismas. Las muestras, se recubrieron con capa de grafito para mejorar la absorción/emisión de la energía del haz láser.

Una vez conocida la difusividad, se puede determinar la conductividad térmica, k , a partir de la expresión:

$$k = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (2.13)$$

donde ρ es la densidad del material, C_p es el calor específico (obtenido a partir de valores tabulados) y α es la difusividad térmica.

8. REFERENCIAS

1. T. Rabe, D. Linke, "Attrition milling of silicon nitride powder Under conditions for minimal impurity pickup", *Ceramics Internacional*, **18**, 161-166, (1992)
2. J. S. Moya, C. Baudín, P. Miranzo, pp. 263-77 en "Enciclopedia of Physical Science and Technology, vol. 5" Academic Press Inc., 2ª edición, USA, 1992
3. W.D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2ª edición, John Wiley and Sons, New Cork, Usa, 1976.
4. K. H. Jack, "Review. Sialons and related nitrogen ceramics", *Journal of the Material Science*, **11**, 1135-1158, (1976)
5. F. F. Lange, "Relation between strength, fracture energy and microstructure of hot-pressed Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society*, **56**, 518-522, (1973)
6. L. S. Kevin, G. Kimmel "Quantitative X-ray Diffractometry", Springer-Verlog, New York Inc. (1995)
7. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed." CRC Press, Inc., Boca Raton I L, 1991
8. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements", *Journal of the American Ceramic Society*, **64**, [9], 533-538 (1981)
9. P. Miranzo, M. I. Osendi, I. Vergara "Mechanical properties of the Ni filler metal layer in Si_3N_4 joints measured by nanoidndentation", *Surface and Interface Analysis*, **36**, 649-653, (2004)
10. W. C. Oliver, G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentations: Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of Materials Research*, **19**, [1], 3-20, (2004)
11. W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Material Research*, **7**, [6] , 1564-1583, (1992)
12. ASTM. Designation C 1198-96, "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance" p. 245-246, 2000.

-
13. P. Miranzo, J. S. Moya “Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method”, *Ceramics International*, **10**, [4], 147-152, (1984)
 14. A. S. Jayatilaka. “Fracture of Engineering Brittle Materials”, Applied Science Publishers Ltd. (1979)

Capítulo 3

Uniones en Nitruro de Silicio

UNIONES EN NITRURO DE SILICIO

1. INTRODUCCIÓN

El nitruro de silicio es uno de los materiales cerámicos más importantes como consecuencia de las interesantes propiedades que posee, entre las que se encuentran su excelente resistencia mecánica, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas superiores de 1000 °C, su buena resistencia al choque térmico y su baja densidad. En las últimas décadas, se ha profundizado en el conocimiento de cómo influyen las distintas variables implicadas de procesamiento sobre el denominado reforzamiento “in situ” característico de este material.

Sin embargo, el uso industrial del nitruro de silicio se ha visto limitado, en parte, por la dificultad y el coste que supone la manufactura de componentes con formas complejas. El desarrollo de técnicas de unión que permitan la obtención de piezas grandes y complejas a partir de piezas más simples es una manera obvia de atacar el problema.⁽¹⁾ En este sentido, los métodos de soldadura (brazing),^(2,3) la unión por difusión^(4,5) y el sellado vitreo⁽⁶⁾ son los más utilizados. Además, cabe destacar que en muchas de las

aplicaciones de este material se hace necesaria su conexión y/o integración en estructuras metálicas.

Una de las mayores dificultades que se presenta en las uniones de Si_3N_4 con metales reside en el bajo coeficiente de expansión térmico que posee este material respecto a los metales ($3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ frente a valores de 10^{-5} K^{-1}), haciendo que la unión entre ambos resulte relativamente complicada. Debido a esto, se han realizado diversos estudios centrados en desarrollo de nuevos métodos que permitan la viabilidad de este tipo de uniones, así como un mejor conocimiento de sus características interfaciales, ya que son determinantes en las propiedades de dichas uniones.

Esta parte del trabajo se ha centrado en la investigación sobre la unión de piezas de Si_3N_4 utilizando para ello distintos tipos de acero inoxidable, conocer qué tipo de interacciones tienen lugar entre ambos materiales y en qué medida pueden influir los elementos minoritarios de dichos aceros en las propiedades de las mismas.

En este capítulo se recogen, brevemente, las técnicas más relevantes utilizadas hasta ahora para la obtención de uniones de nitruro de silicio. A continuación, se detallan las características y propiedades de los materiales utilizados en el desarrollo de esta tesis, junto con un estudio minucioso de las interfaces creadas. La resistencia que ofrecen y la evaluación del efecto que han ejercido los elementos minoritarios de los aceros sobre las propiedades de estas uniones, son el objetivo último de esta parte del trabajo.

2. ESTADO DEL ARTE

En este apartado se recoge un resumen de las tres técnicas más utilizadas en las últimas décadas para la obtención de uniones de nitruro de silicio, como son, las aleaciones de soldadura, el sellado vítreo y la unión por difusión.

2.1 UNIONES MEDIANTE ALEACIONES DE SOLDADURA

Debido a su simplicidad el uso de aleaciones de soldadura ha sido una de las técnicas más comunes para la unión de nitruro de silicio. Tradicionalmente, se han utilizado materiales de aporte basados en Ag y Cu,^(7- 11) tales como las aleaciones comerciales de Ag-Cu (Cusil), Ag-Cu-Ti (Ticusil) y Cu-Ti debido a la buena mojabilidad y adhesión que presentan sobre la mayoría de superficies cerámicas. El principal inconveniente que presenta el nitruro de silicio para el uso de esta técnica reside en la baja tensión superficial que posee, que conduce a que muchos metales fundidos no satisfagan las condiciones de mojabilidad necesarias para que se produzcan reacciones en la intercara.⁽⁷⁾ El grado de mojabilidad de estas aleaciones y la posible difusión de los distintos elementos son parámetros primordiales en el proceso, ya que la formación de nuevas especies influye directamente en la resistencia final de la unión.^(12- 16) Aunque la temperatura y los tiempos de unión suelen mejorar la mojabilidad,⁽¹²⁾ ésta debe controlarse, ya que un crecimiento excesivo de la zona de reacción y la consecuente formación de siliciuros conducen generalmente al detrimento de la resistencia mecánica de estas uniones.

Entre las limitaciones que presentan este tipo de aleaciones cabe destacar las bajas temperaturas de servicio, que no superan los 400-500 °C,^(17- 19) la elevada concentración de plata que contienen (al menos un 57% en peso) que puede encarecer el proceso, debido al elevado coste de este material, y su pobre resistencia a la corrosión.⁽²⁰⁾ Por estos motivos, se han buscado nuevas combinaciones que presenten mayores temperaturas de aplicación, una mejor resistencia a la corrosión y que no contengan plata en su composición. Por ejemplo, Xiong y colaboradores⁽²¹⁾ han obtenido uniones de nitruro de silicio utilizando láminas de CuNiTiB, encontrando como especies de reacción TiN, Ti₅Si₃, TiSi y NiTiSi y consiguiendo resistencias a flexión con valores comprendidos entre 380 y 402 MPa.

Por otro lado, Chaumat⁽²²⁾ ha realizado un estudio sobre la reactividad de una aleación refractaria de Pd-Cu con distintos elementos activos, tales como el Ti, Nb y W, donde la principal conclusión obtenida fue que el Nb era el mejor candidato como elemento activo para una matriz de PdCu.

Otra manera de conseguir uniones que presenten mayor resistencia a la temperatura es a través del método denominado PTLP (partial transient liquid-phase), que consiste en utilizar un metal refractario (que permanece en estado sólido a la temperatura de unión) recubierto por una capa que funde a bajas temperaturas. El líquido que se forma moja la superficie cerámica e interdifunde con el metal al que recubre, generándose un sólido más refractario mediante un proceso de resolidificación. Ceccone⁽²³⁾ ha obtenido uniones de nitruro de silicio mediante PTLP utilizando láminas de Ni-22Cr recubiertas con Au. Su estudio se ha centrado en optimizar condiciones del proceso tales como temperatura, tiempo de unión y el espesor, tanto de las láminas como de los recubrimientos. La máxima resistencia a flexión alcanzada (272 MPa), la obtuvo con una temperatura de unión de 1100 °C y con espesores de 125 y 2,5 μm para la lámina y el recubrimiento respectivamente. También se han utilizado multicapas del tipo CuTi/Pd/CuTi,⁽²⁴⁾ Ti/Cu/Ti,⁽²⁴⁾ y Ti/Ni/Ti⁽²⁵⁾ ya que el Ti es el elemento activo más atractivo para la obtención de uniones con materiales cerámicos.

2.2 UNIONES MEDIANTE EL EMPLEO DE VIDRIOS

Con el fin de mejorar la resistencia a elevadas temperaturas, se han desarrollado principalmente agentes de unión con composiciones similares a la que presentan las fases vitreas en bordes de grano del nitruro de silicio. De esta manera se asegura la adecuada mojabilidad, así como valores del módulo elástico y del coeficiente de expansión térmico similares a los del material a unir, reduciéndose de este modo las tensiones residuales que son la principal causa del fallo en las uniones.

Debido a que los materiales de Si₃N₄ con aditivos en el sistema Y₂O₃-Al₂O₃ presentan mejores propiedades a altas temperaturas que los basados en MgO-Al₂O₃,⁽²⁶⁾ los vidrios del sistema Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ han sido los más empleados para formular composiciones aptas para unir. Weldon y colaboradores⁽²⁷⁾ han observado que las uniones de cerámicas de β-sialon utilizando Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, y llevadas a cabo a 1600 °C en atmósfera de nitrógeno y sin presión, presentan un contacto interfacial excelente, donde es difícil detectar la interfaz creada ya que no se observa variación en la microestructura a lo

largo de toda la muestra. Por otro lado, Zhou⁽²⁸⁾ ha realizado un estudio para conocer como influyen parámetros tales como la temperatura (1450-1650 °C) y el tiempo (10-45 minutos) en este tipo de uniones, obteniendo la máxima resistencia (315 MPa) para las uniones realizadas a 1650 °C durante 15 minutos. Al ir aumentando la temperatura en los ensayos de rotura, se observa que a partir de 800 °C la resistencia comienza a disminuir debido al reblandecimiento de la fase vítrea. El uso de Al_2O_3 en la composición promueve la formación de una fase líquida a menores temperaturas, reduciéndose la resistencia de las uniones alrededor de los 1200 °C.⁽²⁹⁾ Sainz y colaboradores⁽³⁰⁾ han obtenido uniones de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ utilizando SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, aplicando temperaturas comprendidas entre los 1500 y 1600 °C en atmósfera de nitrógeno. En ambos casos, han observado la aparición de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en la interfaz. Además, en las uniones con SiO_2 se forma $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, mientras que en las realizadas con $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ la especie formada fue N-apatita.

Para elevar la temperatura de reblandecimiento del vidrio y mejorar su resistencia, se han utilizado óxidos de tierras raras, tales como La_2O_3 ,^(31,32) CeO_2 ⁽³¹⁾ e Yb_2O_3 .^(33,34) La adición de La_2O_3 mejora la mojabilidad del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y por lo tanto la resistencia de las uniones (350 MPa en muestras unidas a 1550 °C durante 15-30 minutos).^(31,32) Además, la formación de precipitados de LaYO_3 mejora la resistencia a elevadas temperaturas. Sin embargo, el CeO_2 deteriora la mojabilidad conduciendo a uniones de menor resistencia que las citadas anteriormente. Gopal y colaboradores^(33,34) han trabajado en el sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, obteniendo una fase cristalina $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que hace que la resistencia no disminuya tan rápidamente con la temperatura y mejora la oxidación de la unión.

Aunque con los vidrios oxídicos se obtienen uniones de alta resistencia, se han desarrollado composiciones más refractarias para aumentar así el rango de temperaturas de aplicación de estas uniones. En este sentido, cuando se incorpora $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a composiciones vítreas del sistema de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, se forman vidrios de oxinitruro mediante sustitución aniónica del nitrógeno por el oxígeno, que poseen excelentes propiedades a elevadas temperaturas y además son compatibles con el nitruro de silicio⁽³⁵⁾ ya que son similares al vidrio que se genera durante la sinterización en fase líquida de este material. La mojabilidad de estos vidrios de Y-Al-Si-O-N aumenta en función de la proporción de

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁽³⁶⁾ La temperatura de unión idónea está entorno a 1550 °C ya que, a temperaturas inferiores, no se consigue un contacto completo entre las piezas de nitruro de silicio y, a temperaturas superiores a 1600 °C, la viscosidad del vidrio disminuye rápidamente dificultando la unión.

Zhou y colaboradores⁽³⁷⁾ han realizado estudios en el sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ para conocer como influye el tiempo (de 5 a 40 minutos) y la temperatura (desde 1550 a 1700 °C) de unión en su resistencia y en las especies formadas en las interfases. Observaron que la resistencia aumenta con el tiempo y la temperatura hasta alcanzar un máximo, a partir del cual comienza a disminuir. La máxima resistencia obtenida fue de 350 MPa a 1600 °C, para un tiempo de unión de 10 minutos. En cuanto a las especies formadas, han observado que un aumento en el tiempo conduce a una disminución de mellita ($\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$) y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y a un aumento de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, mientras que con el aumento de la temperatura, el contenido de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ disminuye y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ aumenta.

Por otro lado, Xie y colaboradores^(38- 41) han realizado estudios relacionados con el efecto que ejercen las distintas variables involucradas en el proceso de unión de nitruro de silicio utilizando vidrios pertenecientes al sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$. En primer lugar han analizado la importancia de la concentración de nitruro de silicio en el vidrio utilizado, ya que observaron que aunque por un lado la mojabilidad del sistema disminuye al aumentar la concentración de Si_3N_4 (debido al aumento de la viscosidad del adhesivo), la resistencia de las uniones aumenta con la proporción de Si_3N_4 . Además, el modo de fractura depende de la resistencia de la uniones, ya que las que presentan menores resistencias rompen por la capa de unión, mientras que las que presentan valores mayores lo hacen por la intercara y se propagan a través de las piezas de nitruro de silicio.⁽³⁹⁾ Los valores de resistencia a flexión que obtienen varían desde 400 a 500 MPa, variando el rango de temperaturas de 1450 a 1650 °C, y manteniendo el tiempo de unión durante 30 minutos. Además, la microestructura del adhesivo es muy similar al de las piezas a unir, debido a que el proceso que tiene lugar es similar al de la sinterización del nitruro de silicio (solución-precipitación).

2.3 UNIONES MEDIANTE PROCESOS DE DIFUSIÓN

Con esta técnica, y utilizando tanto láminas como polvos metálicos, se consigue la unión de piezas de nitruro de silicio entre sí o con metales. En general, se utilizan metales que sean relativamente dúctiles, para poder absorber deformaciones, y con composiciones próximas a los componentes metálicos que finalmente se utilizan industrialmente, como el acero o superaleaciones con base Ni. Uno de los más empleados en las últimas décadas ha sido el hierro y sus aleaciones (Fe-Ni, aceros, aceros inoxidables, etc.). Existen distintos estudios que describen la interacción y reacciones que tienen lugar entre el nitruro de silicio y el hierro, cuando ambos materiales entran en contacto. La descomposición del nitruro de silicio en contacto con hierro y gran parte de sus aleaciones comienza alrededor de los 1050 °C.⁽⁴²⁾ El silicio es capaz de causar la transformación de γ -Fe a α -Fe, formándose una solución sólida, que contiene de un 6 a un 8 at.% de Si,^(43,44) y formar distintos tipos de siliciuros. Si no existen especies formadoras de nitruros, el nitrógeno puede quedar atrapado en poros o difundir a través del metal.

Otro metal que se ha utilizado para realizar uniones de nitruro de silicio ha sido el níquel.⁽⁴⁵⁾ Osendi y colaboradores⁽⁴⁶⁾ han estudiado la unión de estos materiales a distintas temperaturas (1050 y 1150 °C). Aquellas que se llevan a cabo a 1150 °C presentan la formación de siliciuros de níquel en la intercara, los cuales no se detectan cuando los ensayos se llevan a cabo a 1050 °C. En ambos casos se produce la difusión de Si a lo largo de las láminas de Ni y las mayores resistencias de cizalla (80 MPa) se consiguen a la temperatura de unión de 1050 °C. También Esposito⁽⁴⁷⁾ ha estudiado el efecto que ejercen algunas variables en el proceso de unión de nitruro de silicio utilizando láminas de Ni, tales como la temperatura (1100 y 1200 °C), el tiempo (0,5 a 6 horas) y espesor de las láminas utilizadas (50 μ m y 1 mm). La máxima resistencia mediante flexión a cuatro puntos la consigue a 1200 °C y 30 minutos, (473 MPa) debido a la ausencia de siliciuros de níquel, defectos y aglomeraciones de fases secundarias.

Para obtener uniones de nitruro de silicio mediante difusión también se han utilizado distintas aleaciones de Ni-Cr,^(1,48-50) láminas de titanio^(51,52) o molibdeno.^(53,54) La elección de aleaciones de Ni-Cr se debe principalmente a que presentan buena

resistencia a la oxidación, poseen un elevado punto de fusión (superior a 1345 °C), son dúctiles y reaccionan fácilmente con el Si_3N_4 , obteniéndose distintos productos de reacción, tales como CrN , Cr_2N , CrSi_2 y Cr_3Si , en función de las condiciones de ensayo aplicadas. Liang y colaboradores^(55,56) han utilizado láminas de Ni-Cr-B debido a que la adición de boro disminuye la temperatura de fusión. En este caso, tanto el silicio como el nitrógeno procedentes de la descomposición del nitruro de silicio difunden, formándose $\text{Ni}_{[\text{Cr},\text{Si}]}$, BN y CrN . La resistencia a la cizalla obtenida fue de 40 MPa. En cuanto al titanio, la principal ventaja que ofrece es que, debido a su reactividad, incrementa considerablemente las posibilidades de mojado, obteniéndose uniones de alta fiabilidad mecánica (147 MPa) y en las que se forma una zona de reacción donde se encuentran especies tales como Ti_5Si_3 , TiSi y TiN . Por último, la utilización de molibdeno como medio de unión de Si_3N_4 se sustenta en el bajo coeficiente de expansión térmico que presenta ($5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), muy próximo al del material cerámico.

Debido al gran uso que han tenido los distintos tipos de aceros inoxidable en la industria, se hace necesario un estudio de las interfaces que se crean entre el nitruro de silicio y estos metales cuando se intenta introducir este material cerámico como parte de una estructura metálica. Existen distintos estudios en los que están involucradas las uniones de nitruro de silicio y aceros inoxidable, por ejemplo, Hussain y colaboradores⁽⁵⁷⁾ han estudiado la unión de sialones con distintos tipos de aceros inoxidable, previamente nitrurados, donde se utilizaron temperaturas de unión de 1200-1300 °C y una presión de contacto de 15 MPa. Han observado que tanto el silicio como el nitrógeno difundían a través de las láminas, generándose una zona de reacción en la interfaz compuesta principalmente por FeSi y CrN , pero no han estudiado la resistencia mecánica de las uniones formadas.

Otros autores, como Suganuma y colaboradores,⁽⁵⁸⁾ centraron su estudio en la mojabilidad de distintos elementos (Ti, Ni, Fe y Nb) que se introdujeron entre el nitruro de silicio y el acero inoxidable. Las temperaturas de unión variaban entre 1200-1400 °C, durante 30 minutos, con una presión de 100 MPa. De los cuatro elementos, el Fe y el Nb son los que ofrecían mejor contacto con el nitruro, pero no reducían suficientemente las

tensiones residuales generadas entre el acero y el nitruro de silicio, por lo que utilizaron una segunda capa de W.

En cuanto a la fiabilidad, Stoop y colaboradores^(59,60) estudiaron las resistencias que ofrecen las uniones de nitruro de silicio con AISI 316, tanto en unión directa como utilizando interláminas entre ellos. Los materiales utilizados para la disminución de las tensiones residuales fueron láminas de Ni, Fe, Invar (Fe/Ni) y Kovar (Fe/Ni/Co), de 200 y 250 μm de espesor, y aplicando temperaturas de unión entre los 850 y 1200 °C. La resistencia de cizalla que obtuvieron en la unión directa no sobrepasaba los 30 MPa, mientras que este valor era muy superior cuando se utilizaban interláminas, siendo las uniones con Invar entre 1000 y 1100 °C, las que mejores resistencias ofrecían, de 95 MPa. Aunque los autores observaron una zona de reacción, no ofrecen datos sobre las especies formadas.

Para conocer la importancia de la atmósfera utilizada sobre las especies de reacción que se pueden formar en el proceso de unión entre ambos materiales, Shimoo y colaboradores^(61,62) han centrado su estudio en composites de nitruro de silicio y acero inoxidable austenítico SUS304L, sinterizados entre 600 y 1300 °C. En atmósfera de nitrógeno, las especies predominantes eran el Cr_2N y CrN , donde además, se apreciaba la transformación de austenita a ferrita. A mayores temperaturas, también aparecía la formación de Fe_3Si . Sin embargo, en atmósfera de argón, solo se observó Cr_2N y distintos tipos de siliciuros, los cuales transformaban al aumentar la temperatura en el siguiente orden: Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi .

Dado que los trabajos anteriormente citados dan información bien sobre la reactividad de las especies a unir o bien sobre las propiedades mecánicas que se alcanzan, se hacía patente la necesidad de realizar un estudio en el que quedasen recogidos ambos parámetros y su influencia mutua, con el fin de conseguir uniones con mayor fiabilidad y determinar rangos de aplicación y entender el mecanismo del proceso de unión.

3. NITRURO DE SILICIO

El Si_3N_4 es un material cerámico no oxidico perteneciente al grupo de las cerámicas técnicas que cristaliza en dos estructuras hexagonales modificadas, las fases α y β .^(63,64) Recientemente, se ha constatado la existencia de una fase cúbica de Si_3N_4 , cuya dureza es próxima a la del diamante y, para su obtención, son necesarias presiones del orden de 15 GPa y temperaturas superiores a los 2200 K.⁽⁶⁵⁾ Aunque la fase α - Si_3N_4 , es la más estable a baja temperatura, se transforma en la fase β al incrementarse la temperatura.^(66,67) Esta transformación $\alpha \rightarrow \beta$ ocurre a temperaturas superiores de 1400 °C y requiere la rotura de enlaces Si-N y una posterior reconstrucción de la estructura mediante procesos de difusión, sea en fase vapor (volatilización-difusión-condensación), o en fase líquida (disolución-difusión-precipitación).⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾ Cabe destacar que la transformación inversa $\beta \rightarrow \alpha$ no ha sido observada.^(71,72) Los datos cristalográficos y las propiedades físicas más relevantes se recogen en la *Tabla 3.1*.

El nitruro de silicio posee unas excelentes propiedades químicas, físicas y mecánicas,⁽⁷³⁻⁷⁹⁾ que lo hacen un material con potenciales aplicaciones en diversos sectores, especialmente en aquellas donde el régimen de trabajo tenga lugar a elevadas temperaturas.⁽⁸⁰⁻⁸⁶⁾ Las propiedades más destacables de este material son:

- Alta resistencia mecánica y dureza en un amplio rango de temperaturas.
- Alta resistencia al impacto
- Alta relación resistencia mecánica/peso
- Alto módulo específico (E/ρ)
- Buena resistencia a la fluencia
- Excelente resistencia al choque térmico resultante de su bajo coeficiente de expansión térmica
- Resistencia a la oxidación, atribuida a la formación de las capas superficiales pasivadoras de sílice
- Buena estabilidad química
- Buena estabilidad térmica

- Buena resistencia a la corrosión a alta temperatura y a la erosión
- Buena resistencia al desgaste
- Bajo coeficiente de fricción
- No mojabilidad por los metales

Tabla 3.1: Datos cristalográficos y propiedades físicas del nitruro de silicio sinterizado⁽⁸⁷⁾

Datos Cristalográficos	α	c	0,516-0,569 nm
		a	0,775-0,777 nm
		c/a	0,70
		Grupo Espacial	P3 ₁ c
	β	c	0,271-0,292 nm
		a	0,759-0,761 nm
		c/a	0,37
		Grupo Espacial	P6 ₃ /m
Densidad (g.cm ⁻³)			ρ_{α} = 3,11
			ρ_{β} = 3,20
Coeficiente de expansión térmica (20-1500 °C) (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)			2,9-3,6
Resistencia eléctrica (25 °C)(Ω .cm)			$\approx 10^{13}$
Módulo de Young (25 °C)(GPa)			300-330
Resistencia a la flexión (25°C)(GPa)			400-1100
Tenacidad (MPa.m ^{1/2})			3,4-10

Entre sus inconvenientes, habría que citar el elevado coste asociado con la dificultad de sinterización que presenta y su posterior mecanizado.

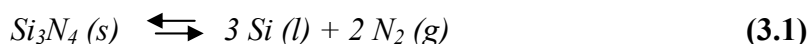
En la **Tabla 3.2** quedan recogidos algunos ejemplos de componentes de nitruro de silicio que se han fabricado industrialmente así como sus aplicaciones.⁽⁸⁸⁾

Tabla 3.2: Componentes fabricados en nitruro de silicio y aplicaciones fundamentales.

CAMPO DE APLICACIÓN	COMPONENTES
Motores Diesel	Pistones, cilindros, rotores de turbocompresores, válvulas
Turbina de gas	Quemadores, rotores
Materiales resistentes a la corrosión y al ataque químico	Cierres mecánicos, componentes en bombas de motores, rodamientos
Herramientas para el tratamiento de metales	Boquillas de trefilado, crisoles
Mecanizado de metales y aleaciones	Herramientas de corte
Protección contra altas temperaturas	Ladrillos aislantes, aislantes de plasma, escudos de calor
Industria aeronáutica	Rodamientos

3.1 ESTABILIDAD DEL NITRURO DE SILICIO

En cuanto a la estabilidad, el nitruro de silicio no tiene una temperatura de fusión real, sino que a una presión parcial de N₂ de 0.1 MPa y a 1900 °C se descompone según el siguiente equilibrio químico:^(68,87,89)



siendo la constante de equilibrio de la reacción elevada por encima de los 1500 °C. En la *Figura 3.1*, se muestra el diagrama de estabilidad del sistema Si-Si₃N₄ en función de la presión parcial de nitrógeno y la temperatura.⁽⁸⁷⁾

Como puede comprobarse en la *Figura 3.1*, al aumentar la temperatura el Si₃N₄ se descompone incluso a elevadas presiones de nitrógeno, si no se evita el escape de los

vapores de silicio del sistema. Además, el Si_3N_4 se encuentra a altas temperaturas, en equilibrio con especies gaseosas tales como SiN , Si_2N , etc. Esta tendencia a la descomposición se contrapone a la necesidad de utilizar temperaturas muy elevadas para su sinterización, pues es un compuesto con un elevado grado de covalencia, que le confiere una alta energía de enlace,⁽⁹⁰⁾ así como una fuerte orientación en sus propiedades a corto alcance. Por ello, una vez sinterizado, es muy estable tanto química como físicamente. Por otro lado, la zona sombreada, entre 1900-2000 °C y presiones de nitrógeno con valores entre 10^1 y 10^3 atm., representaría la zona de sinterabilidad del nitruro de silicio en ausencia de fase líquida. Mediante la utilización de aditivos oxídicos, como por ejemplo Y_2O_3 y Al_2O_3 , se rebajan las temperaturas hasta la zona de 1750-1800 °C con presiones de nitrógeno de 1 atm., donde no se produciría la descomposición del material. Estos aditivos, beneficiosos para la sinterización, permanecen como fases vítreas y fases secundarias (dependiendo de la composición de aditivos) en el material después de sinterizado influyendo en las propiedades finales del nitruro de silicio.

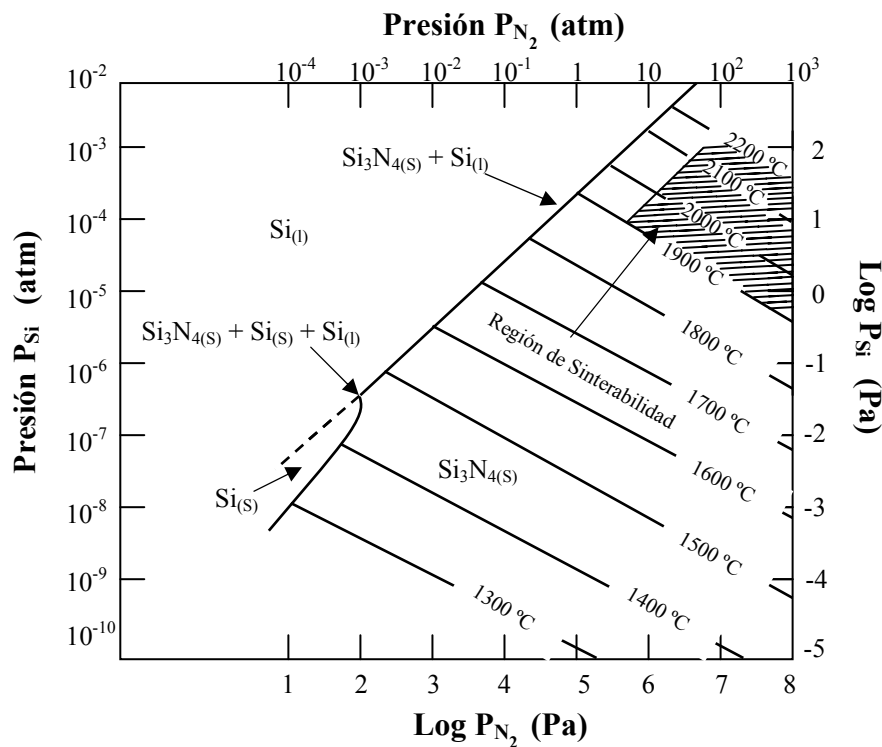


Figura 3.1: Diagrama de equilibrio del sistema Si-Si₃N₄ en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura⁽⁸⁷⁾

4. ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro que se caracterizan por la presencia de al menos un 11% de cromo que evita la corrosión. Mientras que los aceros convencionales se oxidan debido a la formación de una capa de óxido de hierro, en el caso de los aceros inoxidable, lo que se forma en la superficie es una tenue película de óxido de cromo muy densa que constituye una coraza contra la corrosión. Si se elimina esta película, el cromo reacciona inmediatamente con el oxígeno de la atmósfera creándola de nuevo.⁽⁹¹⁾ El agregado de otros elementos a la aleación como el níquel, molibdeno, titanio, nitrógeno, cobalto, aluminio, etc., mejoran las propiedades y las características de estos aceros, obteniéndose una gran diversidad que conduce a un abanico de aplicaciones en el campo industrial.

Los aceros inoxidable se pueden clasificar, en función de su microestructura, en tres tipos: martensíticos, ferríticos y austeníticos. Estos últimos, poseen una pequeña concentración de níquel para estabilizar la fase austenítica, y fueron lo elegidos para la realización de este trabajo ya que poseen una alta ductilidad, excelente soldabilidad y no son magnéticos.

Dentro de los aceros inoxidable austeníticos, uno de los más empleados es el AISI 304, con gran número de aplicaciones en las industrias química, farmacéutica, aeronáutica, naval, etc. En determinados medios agresivos, especialmente en aquellos que existe la presencia de iones cloruro, este acero es propenso a un tipo de corrosión denominada corrosión por picado, en la cual, se consigue quebrar la película pasivadora pudiendo progresar en profundidad. La adición de molibdeno, disminuye la susceptibilidad a la corrosión mediante la formación de una capa de pasivación más resistente. Es el caso de los aceros inoxidable AISI 316 y AISI 317, con múltiples aplicaciones en las industrias química, petroquímica, papel y celulosa, petrolífera, textil y farmacéutica.

Los aceros austeníticos, cuando están sometidos durante un tiempo a temperaturas entre 450 y 850 °C, están sujetos a la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, mermando sus propiedades frente a la oxidación. Esta sensibilización es debida a la

disminución de concentración de cromo en la aleación, tornando el material susceptible a la corrosión intergranular en ciertos medios. Debido a este fenómeno, se han desarrollado aceros inoxidables con menor contenido de carbono, 304L, 316L y 317L, quedando así reducida la posibilidad de formación de carburos, y por lo tanto, la sensibilización. Para este fin se pueden utilizar ciertos elementos, como el titanio, que inhibe la formación de carburos de cromo debido a que posee mayor afinidad por el carbono, precipitando carburos de titanio y permaneciendo el cromo en solución sólida. Con la misma finalidad puede utilizarse el niobio. Debido a que tanto el titanio como el niobio son estabilizadores de carbono, los aceros inoxidables de este tipo, como el 321 y el 347 son denominados aceros inoxidables estabilizados. Son los más recomendados en aplicaciones que necesitan temperaturas de operación entre 400 y 900 °C.

5. UNIONES DE NITRURO DE SILICIO CON ACEROS INOXIDABLES

En este apartado, se estudia la interacción del nitruro de silicio con los tres tipos distintos de aceros inoxidables, y la influencia que ejercen los elementos minoritarios de estos aceros en las propiedades de las uniones. En primer lugar, se analizan las características y propiedades de los materiales de partida, se describen a continuación los ensayos de unión realizados y por último, se discuten los resultados de reactividad interfacial y resistencia, exponiéndose un modelo para el proceso de unión.

5.1 MATERIALES DE PARTIDA

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL NITRURO DE SILICIO

Con el fin de conocer las propiedades iniciales del material de partida, se realizó una caracterización microestructural y mecánica del material de Si_3N_4 .

5.1.1.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX), tanto de los polvos de partida (α - Si_3N_4 y Y_2O_3) como en las muestras sinterizadas. En los difractogramas recogidos en la *Figura 3.2*, puede observarse la completa transformación de la fase α a la β - Si_3N_4 tras la sinterización, así como la formación de nuevas fase que se identificaron como $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y N-apatita ($\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$). Estas fases, son las esperadas según la localización de la composición inicial en el diagrama de compatibilidad para la temperatura de sinterización.⁽⁹²⁾

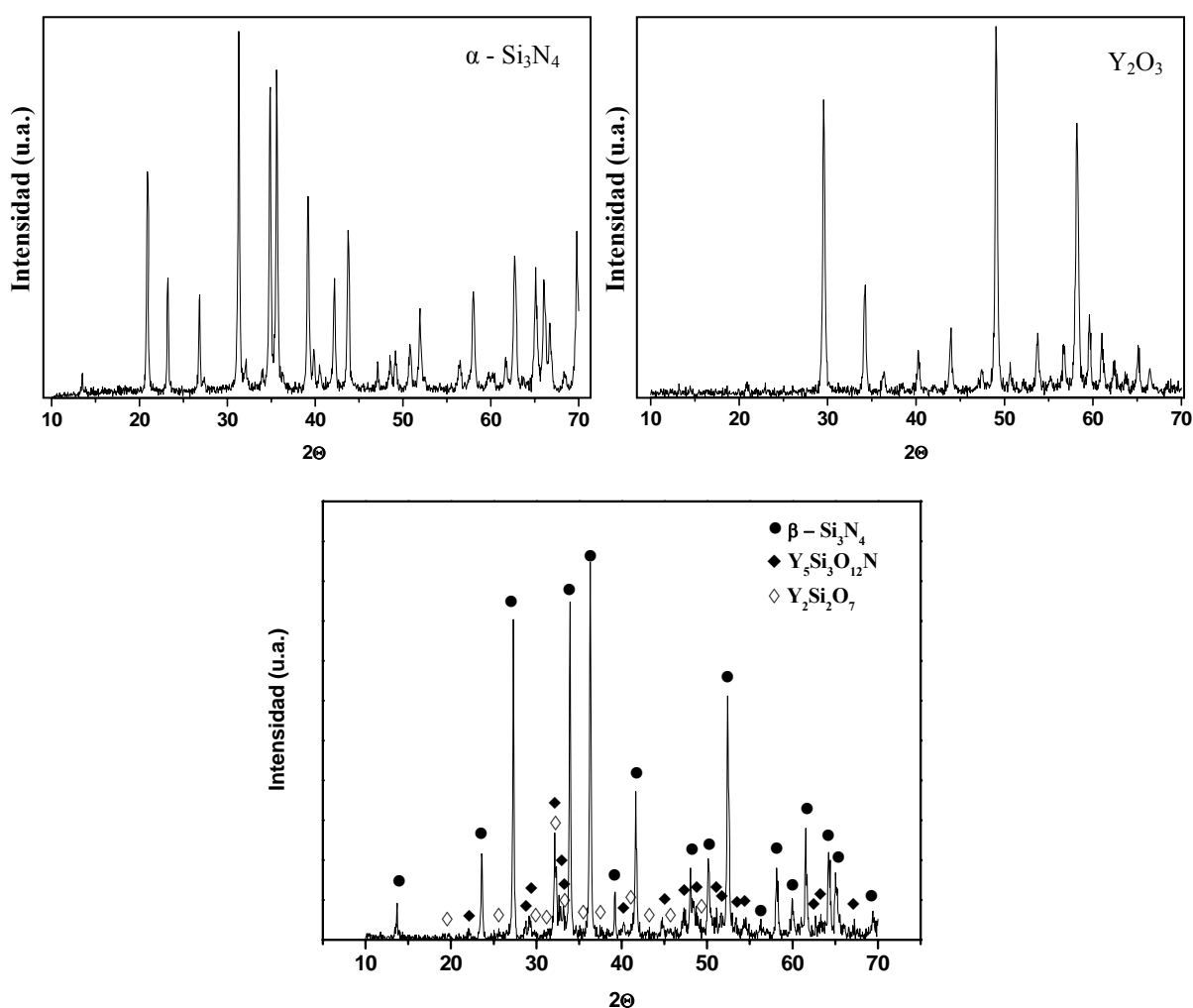
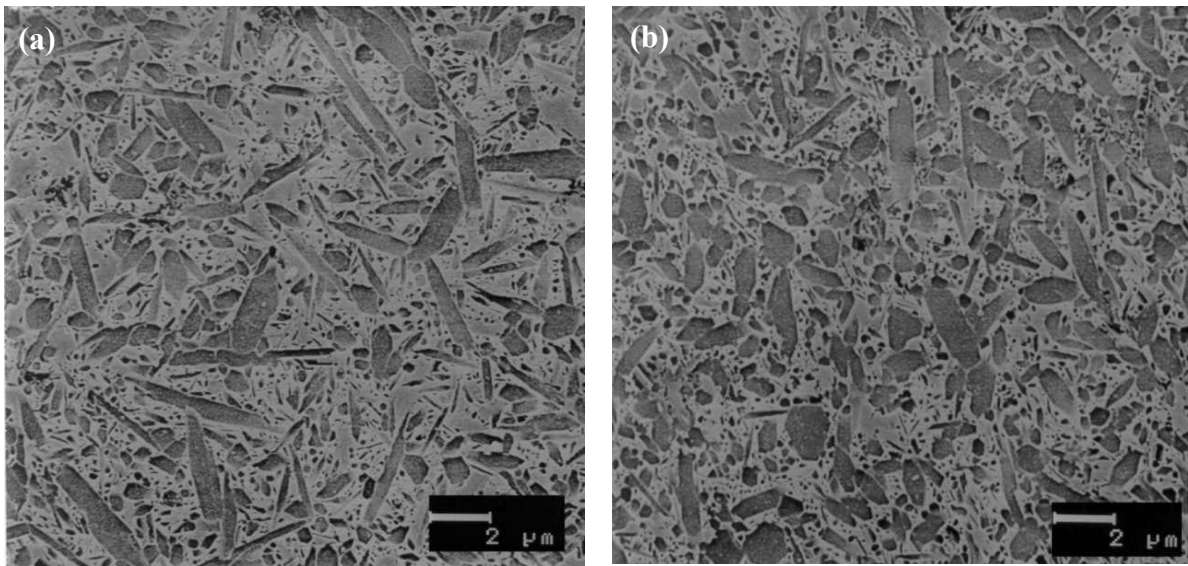


Figura 3.2: Diagrama de difracción de los polvos de partida, α - Si_3N_4 e Y_2O_3 (parte superior) y del material de Si_3N_4 sinterizado con la adscripción de fases correspondientes.

5.1.1.2 MICROESTRUCTURAS Y CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS

En la *Figura 3.3*, se recogen dos micrografías de MEB de las muestras de nitruro de silicio, tanto en el plano perpendicular al eje de prensado como en el paralelo. En ambas se observa la microestructura bimodal⁽⁹³⁾ típica de este material, en el que granos elongados de β - Si_3N_4 (de 2 a 4 μm de longitud) se encuentran embebidos en una matriz de granos más finos, constituida por β - Si_3N_4 , las fases secundarias ($\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) y el vidrio. El diámetro medio de los granos de Si_3N_4 es de 0,9 μm , con una relación de aspecto de 2,1.⁽⁹⁴⁾ Debido a la técnica de sinterización utilizada, este material presenta anisotropía, con crecimiento preferente de los granos prismáticos de β - Si_3N_4 en el plano perpendicular al eje de prensado, tal y como puede comprobarse al comparar las microestructuras (a) y (b).



Plano Perpendicular al eje de prensado

Plano Paralelo al eje de prensado

Figura 3.3: Microestructuras de las muestras de nitruro de silicio obtenidas por MEB: (a) Plano perpendicular al eje de prensado, (b) Plano paralelo al eje de prensado

En cuanto a las propiedades mecánicas, en la *Tabla 3.3* se muestran los valores de dureza, módulo elástico, resistencia a la rotura y tenacidad, obtenidos mediante los ensayos descritos en el capítulo 2 a partir de cinco medidas diferentes en todos los casos. Debido a que la longitud de las grietas radiales generadas mediante indentación sobre el plano

paralelo al eje de prensado no eran de tamaño similar en ambas direcciones, se obtuvieron dos valores de tenacidad en ese plano, denominados K_{IC} perpendicular y paralelo, en relación a la dirección del eje de prensado. Cabe destacar que la tenacidad que muestra este material en el plano perpendicular es superior debido a la ordenación preferente que presentaban los granos en este plano, y coincide con K_{ICy} pues se ensaya en el mismo plano de fractura.

Tabla 3.3: Valores de dureza, módulo de elasticidad, módulo de rotura y tenacidad obtenidos para el nitruro sinterizado a 1750 °C durante 90 minutos.

H (GPa)	E (GPa)	σ_f (MPa)	K _{IC} Plano Paralelo (MPa.m ^{1/2})		K _{IC} Plano Perpendicular (MPa.m ^{1/2})
			X	Y	
14 ± 1	309 ± 3	761 ± 25	5,5 ± 0,2	7,3 ± 0,2	6,9 ± 0,1

El desarrollo de esta microestructura bimodal genera lo que se denomina reforzamiento “in situ”^(73,74,93) con mecanismos de reforzamiento como el puenteo o deflexión de la grieta, tal como se observa en la *Figura 3.4*, donde muestra el camino de una fisura producida por un indentador tipo Vickers.

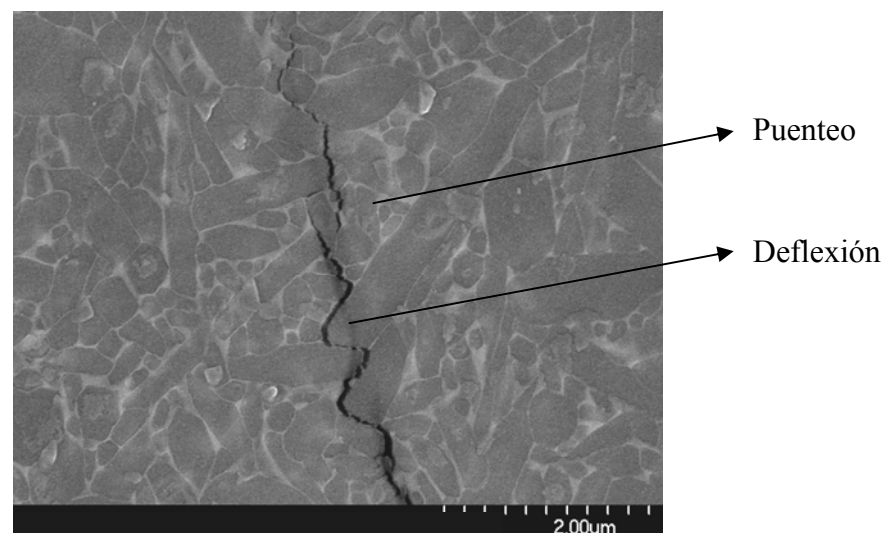


Figura 3.4: Micrografía que muestra el reforzamiento que presenta este material mediante puenteo y deflexión de grietas.

En general se puede decir que el material obtenido es un nitruro de silicio de altas prestaciones mecánicas.

5.1.2 ACEROS INOXIDABLES

Se escogieron tres tipos de aceros inoxidable austeníticos, en concreto AISI 304, AISI 316 y AISI 321, en forma de láminas de 50 μm (Goodfellow Cambridge Limited, UK) cuya principal diferencia, como se ha descrito anteriormente, reside en la composición de sus elementos minoritarios. Tal y como se puede observar en la *Tabla 3.4* (donde se resumen las características composicionales y físicas de las láminas), el coeficiente de expansión térmico que presentan estos aceros varía entre 16 y $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valor muy superior al que presenta el nitruro de silicio, de $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sinterizado en las condiciones expuestas anteriormente.

Tabla 3.4: Composición y propiedades físicas de los aceros AISI 304, 316 y 321.

ACERO	COMPOSICIÓN (wt %)	DENSIDAD (gr.cm^{-3})	PUNTO DE FUSION ($^{\circ}\text{C}$)	COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA (20-100 $^{\circ}\text{C}$, 10^{-6} K^{-1})
AISI 304	Fe / 18 Cr / 10 Ni	7,93	1400-1455	18
AISI 316	Fe / 18 Cr / 9 Ni / 3 Mo	7,96	1370-1400	16-18
AISI 321	Fe / 18 Cr / 9 Ni / Ti	7,90	1400-1425	18

La microestructura de estos aceros es relativamente fina y homogénea, con granos de $\sim 13 \mu\text{m}$. En la micrografía recogida en la *Figura 3.5* se muestra, a modo de ejemplo, la microestructura del AISI 316.

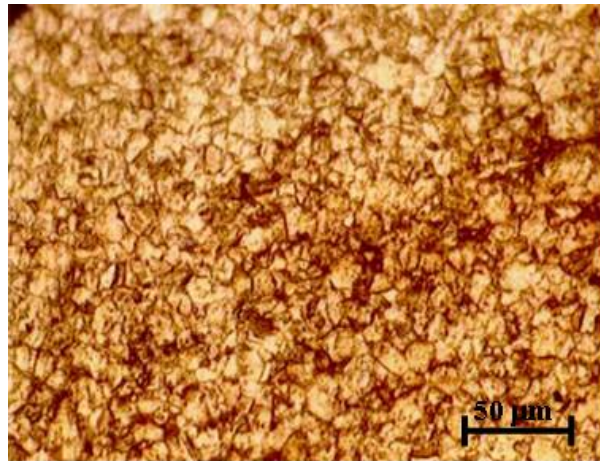


Figura 3.5: Micrografía obtenida mediante microscopía óptica del acero AISI 316, atacado 60 segundos con el reactivo de Marble

5.2 ENSAYOS DE UNIÓN

Para la uniones se utilizaron piezas de nitruro de silicio de dimensiones de 15 x 6 x 4 mm. Por otro lado, las láminas de acero inoxidable se cortaron en placas de 7 x 6 mm. y se acomodaron entre dos piezas de nitruro de silicio, tal como se muestra en la *Figura 3.6*. Previamente, y con objeto de evitar contaminaciones ajenas en las superficies que puedan interferir negativamente en el proceso, tanto el nitruro de silicio como las láminas de acero se limpiaron utilizando baños sucesivos de tricloro etileno, isopropanol, una solución detergente y agua destilada caliente, aplicando ultasonidos durante 15 minutos en cada uno.

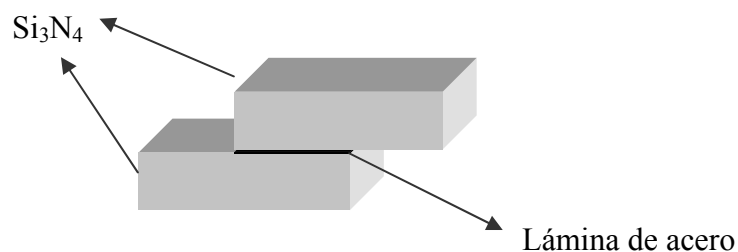


Figura 3.6: Esquema de unión tipo cizalla con el acero situado entre dos piezas de nitruro de silicio

Los ensayos de unión se llevaron a cabo a una temperatura de 1100 °C, durante 2 horas, en el horno de alto vacío. Con el fin de mejorar el contacto entre las distintas superficies, se aplicó una presión de 4-5 MPa. En la *Figura 3.7* se recoge un esquema del ciclo utilizado en los ensayos. El vacío, una vez alcanzadas las condiciones estáticas, era del orden de 5×10^{-4} Pa.

El enfriamiento se realizó lentamente para favorecer el acomodo de las tensiones que se generan en la intercara debido a la diferencia existente entre los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales.

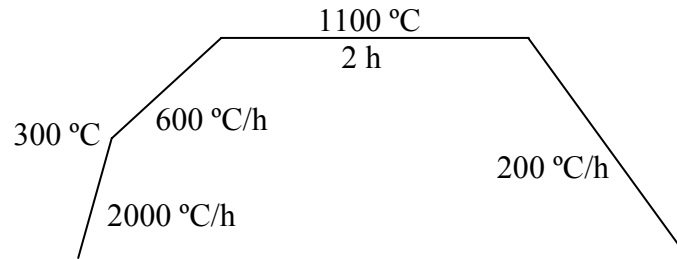


Figura 3.7: Esquema del ciclo térmico seguido en el proceso de unión

Se puede estimar, de forma aproximada, el nivel de tensiones residuales que se generan en la intercara, a partir de las siguientes expresiones:

$$\sigma_{Estimada} = E \cdot \varepsilon \quad (3.2)$$

$$\varepsilon = (\Delta \alpha \cdot \Delta T) \quad (3.3)$$

donde:

E = Módulo de elasticidad

ε = Deformación del material

α = Coeficiente de expansión térmico

T = Temperatura

siendo $\Delta\alpha$ la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del acero y el Si_3N_4 y ΔT la diferencia de temperatura entre la T en la que no se relajan tensiones ($\sim 1000^\circ\text{C}$) y la T ambiente. Sustituyendo el valor del módulo de elasticidad obtenido para el Si_3N_4 (309 GPa) y los coeficientes de expansión térmica de los dos materiales ($3,4$ y $16-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el nitruro y el acero respectivamente) en las expresiones (3.2) y (3.3), la tensión estimada en la intercara $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{acero}$ es de 420 MPa, muy inferior a los valores de tensión de fractura que presenta este material,^(95,96) por lo que no tendría que producirse la ruptura del cerámico y las uniones obtenidas deberían ser estables. Experimentalmente, se produjo la unión en todos los casos, y no se observó deterioro alguno en el material cerámico.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS INTERFACES

La intercara es una parte fundamental de la unión, por lo que para inferir los procesos que han tenido lugar y conocer cómo afectan a sus propiedades, es necesario analizarla en profundidad. Primero, se realizó un corte transversal en la zona de unión, y mediante la utilización de técnicas tales como la microscopía óptica y de barrido, microsonda electrónica y ensayos de nanoindentación, se obtuvo información sobre la microestructura, la difusión de las distintas especies y como han variado las propiedades mecánicas de las láminas tras la unión. Mediante el estudio fractográfico y posterior análisis por DRX en la superficie, se podría analizar las especies asociadas a la zona de fractura, y en el caso que coincidieran, en la intercara. En la *Figura 3.8* se muestra un esquema de estos ensayos y las técnicas aplicadas en cada caso.

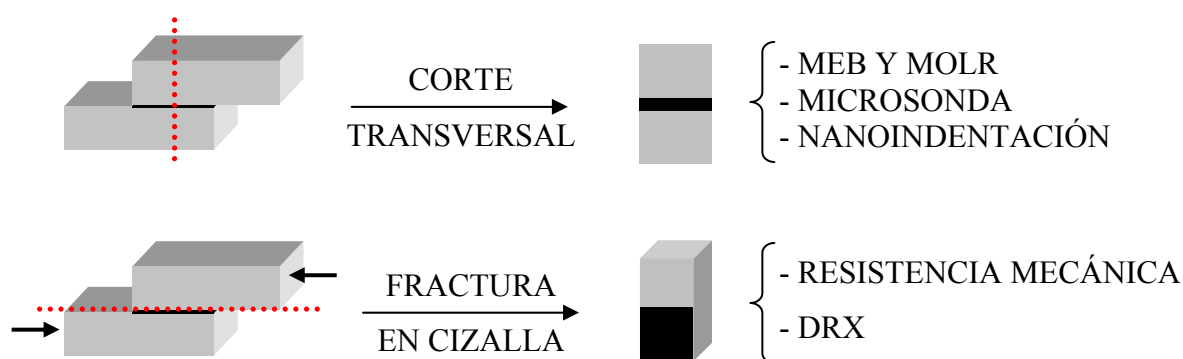


Figura 3.8: Esquema de los ensayos realizados y técnicas empleados en cada caso para la caracterización de las uniones formadas

5.3.1 MICROESTRUCTURA EN LAS INTERFACES

En la *Figura 3.9* se muestran dos micrografías obtenidas por MORL en una unión de Si_3N_4 con acero AISI 321, donde se puede apreciar la formación de precipitados en el interior de la lámina, los cuales desaparecen en las proximidades de las interfaces y al alcanzar los extremos de la unión. En este último caso, además de la ausencia de precipitados, puede observarse que en ambas interfaces existe porosidad, indicando que ambos materiales han reaccionado durante el proceso de unión. Este comportamiento se observa en todas las uniones realizadas, independientemente del tipo de acero inoxidable que se utilice.

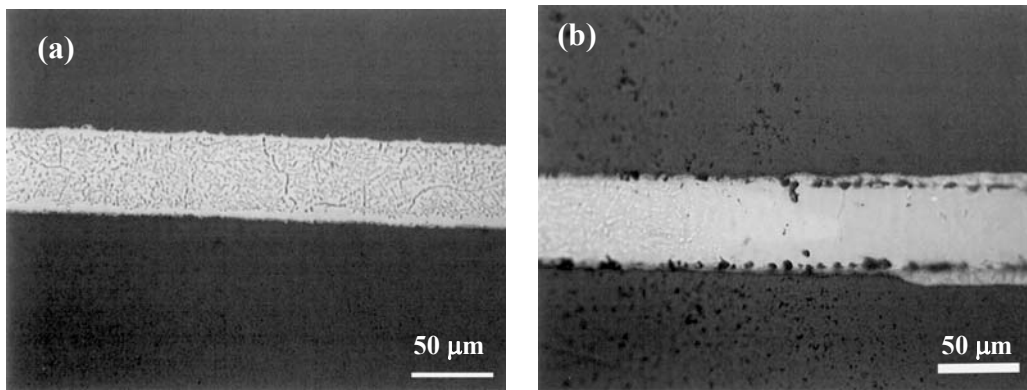


Figura 3.9: Micrografías obtenidas por MORL de uniones Si_3N_4 /acero AISI 304/ Si_3N_4 (a): Zona Interna (b) Zona Borde

En la *Figura 3.10* se recogen, a modo de comparación, dos micrografías de uniones llevadas a cabo con los aceros AISI 304 y AISI 321 obtenidas por MEB. En ambas se vuelve a observar como los precipitados del interior de la lámina desaparecen en las proximidades de la intercara. Además, esta reactividad se evidencia en la aparición de porosidad y el aspecto rugoso que muestran las interfaces, tal y como se observa en la *Figura 3.11*. Cabe destacar que en ningún caso se observó agrietamiento en la pieza cerámica.

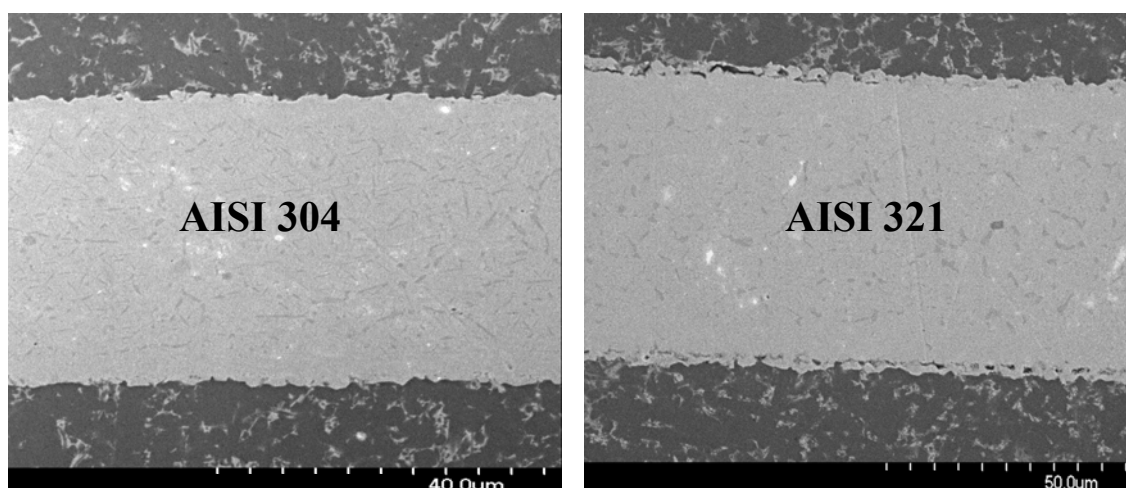


Figura 3.10: Micrografías obtenidas por MEB de las uniones AISI 304 y 321.

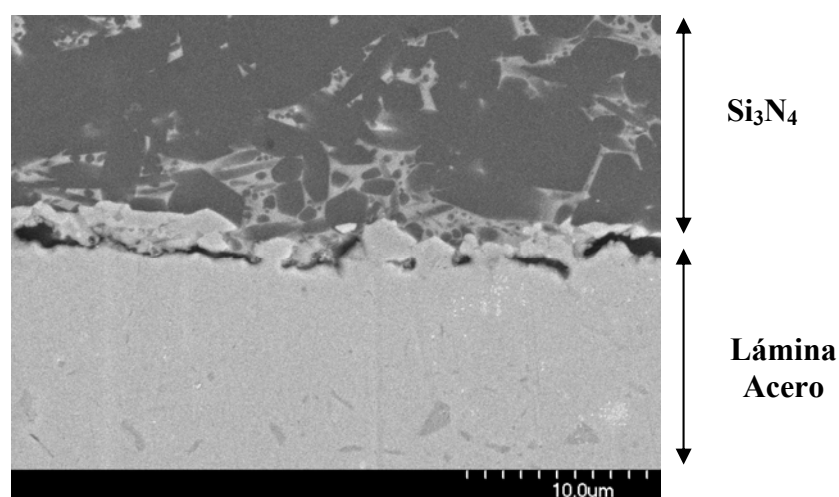


Figura 3.11: Detalle de la intercara creada entre el acero AISI 321 y Si_3N_4 donde puede observarse que entre ambos materiales ha habido reacción. Se observa la formación de poros y precipitados en la parte inferior de la lámina

Los microanálisis puntuales realizados en la lámina (*Figura 3.12*), muestran que en la zona próxima a la cerámica (punto a) la concentración de Cr aumenta y se detecta Si. Al alejarnos de la intercara (punto b), la composición de la lámina es principalmente hierro,

típica de un acero austenístico, y en la zona de precipitados (punto c), aparece con alta intensidad el pico del Cr, en comparación con el análisis de los aceros. Este comportamiento se repite por igual en los tres aceros, exceptuando que en las uniones con AISI 316 se observó además, la formación de una nueva fase de tono claro en la intercara, tal y como se recoge en la *Figura 3.13*. Los análisis muestran una pequeña concentración de Mo (elemento minoritario de este acero) en esa zona junto con un pico de Si, con lo que no se podría descartar la formación de algún tipo de siliciuro de molibdeno. Además, la presencia de algunas grietas en esta zona apoyaría este dato, dada la naturaleza extremadamente frágil de estos siliciuros.⁽⁹⁷⁾

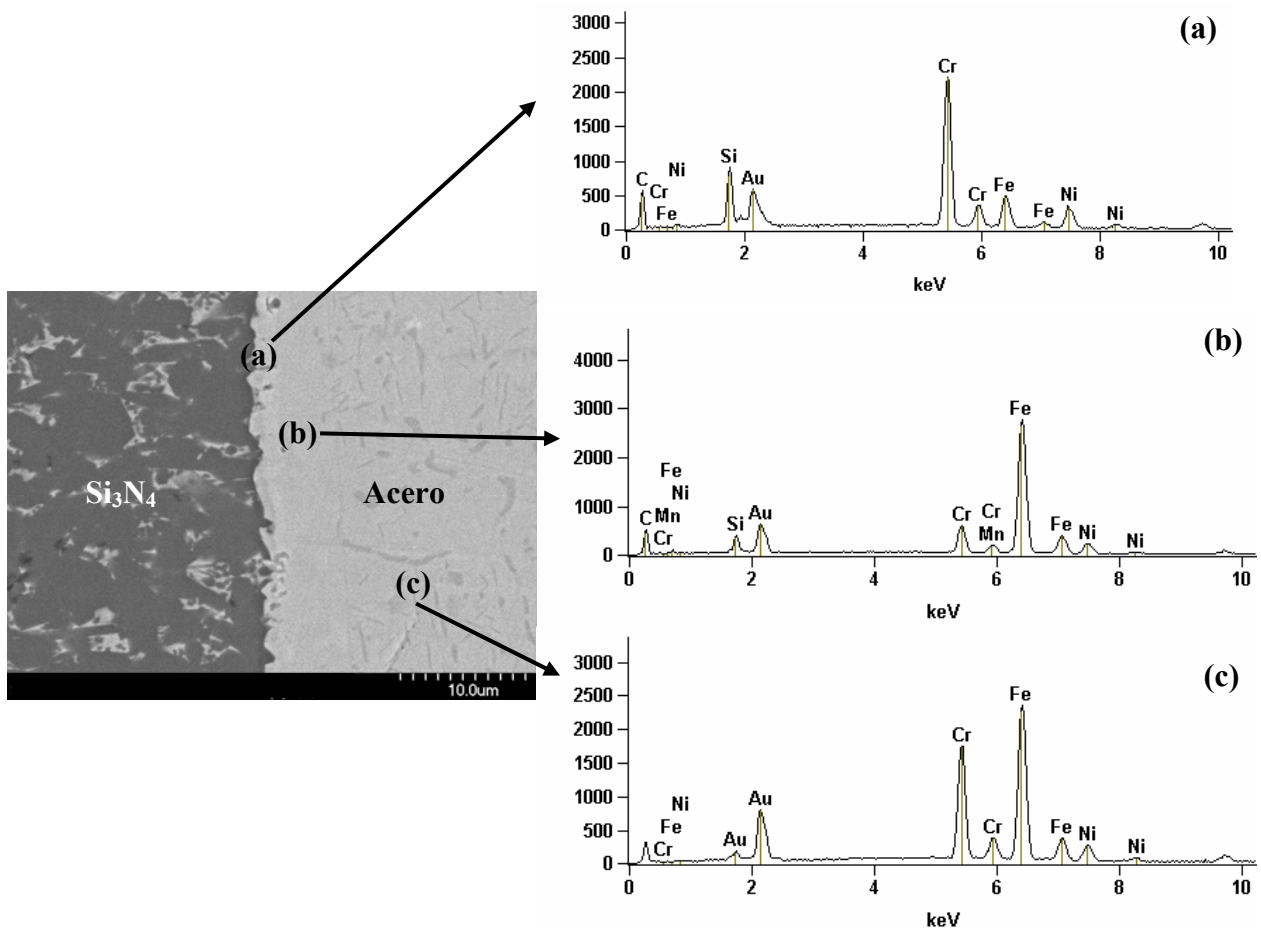


Figura 3.12: Microanálisis de distintas zonas en las láminas de acero AISI 304

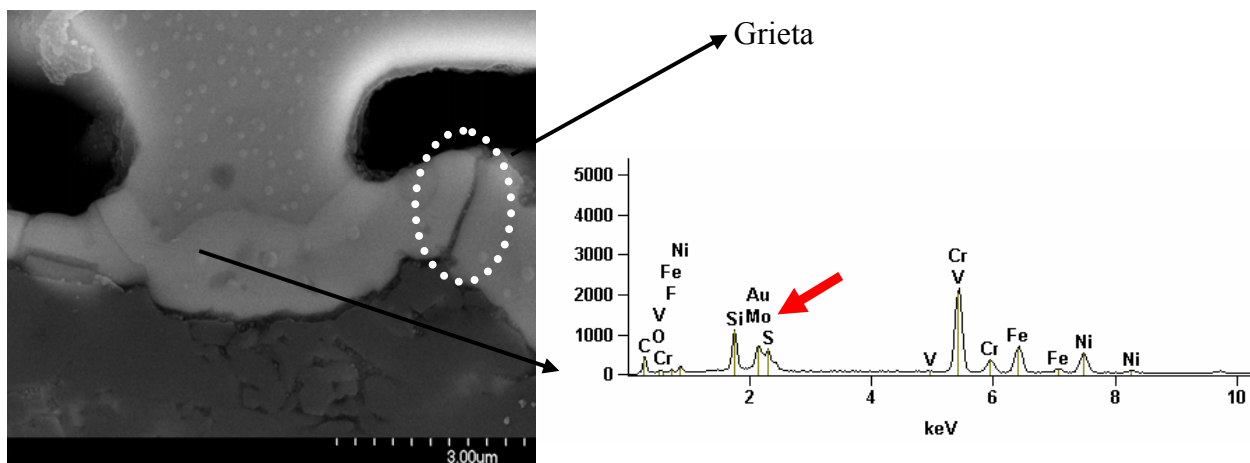


Figura 3.13: Microanálisis en uniones de nitruro de silicio con láminas de acero inoxidable AISI 316, donde se observa la formación de una nueva fase y grietas.

5.3.2 ANÁLISIS POR MICROSONDA

Para cuantificar los distintos elementos se realizaron análisis por microsonda electrónica en las láminas. En la *Figura 3.14* se recoge, a modo cualitativo, los perfiles de difusión de N, Fe, Cr y Si, desde la cerámica hasta la mitad de la lámina, en una unión de nitruro de silicio con AISI 304. La línea punteada muestra la zona de contacto inicial entre el Si₃N₄ y el acero. Como puede observarse, tanto el silicio como el nitrógeno, derivados de la descomposición del nitruro de silicio, penetran dentro del acero. La distancia de penetración del silicio en las distintas uniones se recoge en la *Tabla 3.5*, siendo exclusivamente en las uniones con AISI 321 donde este elemento penetra por toda la lámina. Mientras, el cromo difunde hacia la intercara, debido a la afinidad que presenta por el nitrógeno,^(61,62) hecho que también han observado Nakamura y colaboradores.⁽⁴⁸⁾ En el interior de las láminas se puede observar además, distintos puntos en los que la concentración de cromo aumenta, los cuales coinciden con pequeños picos en la línea del nitrógeno. Esto indica que los precipitados que se observaban en las fotografías obtenidas por MOLR (*Figura 3.9*) corresponderían a nitruros de cromo, lo que explicaría el hecho de que tanto en la zona de contacto como en los extremos de la unión no se observen los precipitados, ya que el nitrógeno en esas zonas tiene más libertad para escapar del sistema.

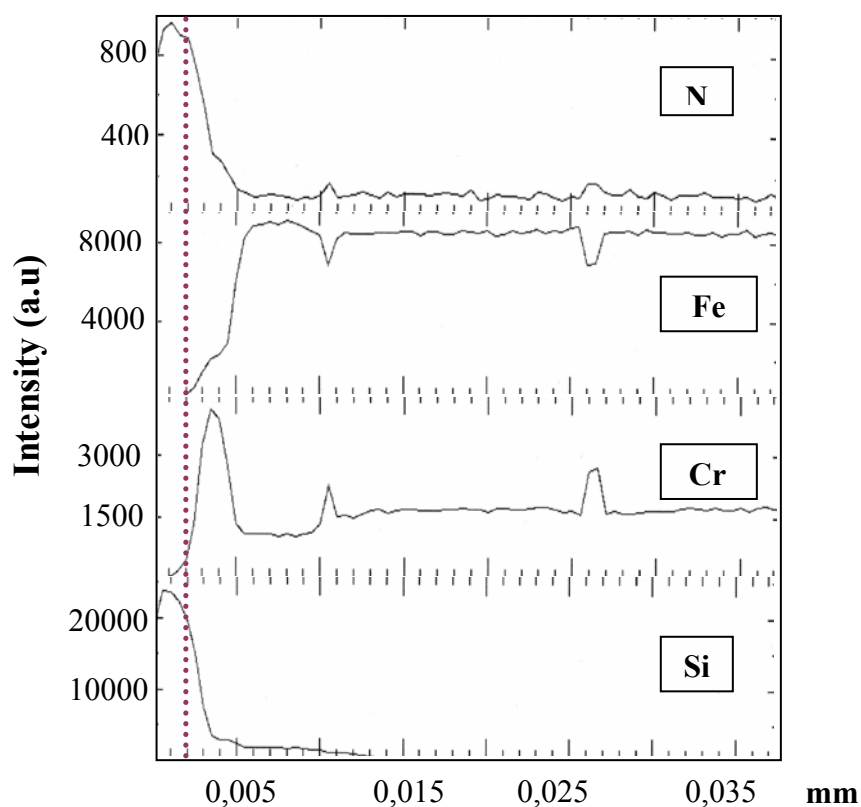


Figura 3.14: Perfiles de línea de N, Fe, Cr y Si en uniones $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AISI 304}$

Tabla 3.5: Distancia de penetración del silicio en el interior de los distintos tipos de láminas de acero tras la unión.

ACERO	DIFUSIÓN SILICIO (μm)
AISI 304	13
AISI 316	12,5
AISI 321	50 (lámina)

Para evaluar la concentración de Si y el resto de especies cationicas, tanto en el interior de la lámina como en la zona de reacción (pero a cierta distancia de la intercara para evitar superposiciones de señal), se realizaron análisis cuantitativos con patrones. Los resultados obtenidos se reflejan en la *Figura 3.15*. Los análisis demuestran que existen dos zonas bien diferenciadas. En la región adyacente a la intercara (b), las concentraciones de

Ni y Cr son inferiores a las del interior de la lámina, en un 20 y 30% en peso respectivamente. En la zona interior (c), los valores de Ni y Cr se aproximan a los iniciales en el acero de partida. En cuanto al silicio, la concentración en la zona próxima a la intercara ($\sim 6\%$ en peso), es superior al límite de solución sólida en aleaciones de hierro (3-4 % en peso),⁽¹⁰³⁾ con lo que estaría favorecida la formación de siliciuros en esta región. Los datos recogidos en las *Figura 3.14* y *Figura 3.15* reflejan datos de uniones con AISI 304, si bien se obtenían resultados similares con las aleaciones AISI 316 y AISI 321.

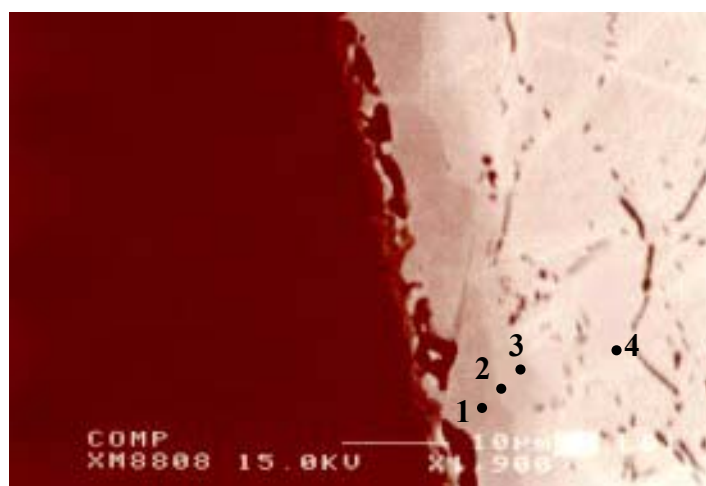
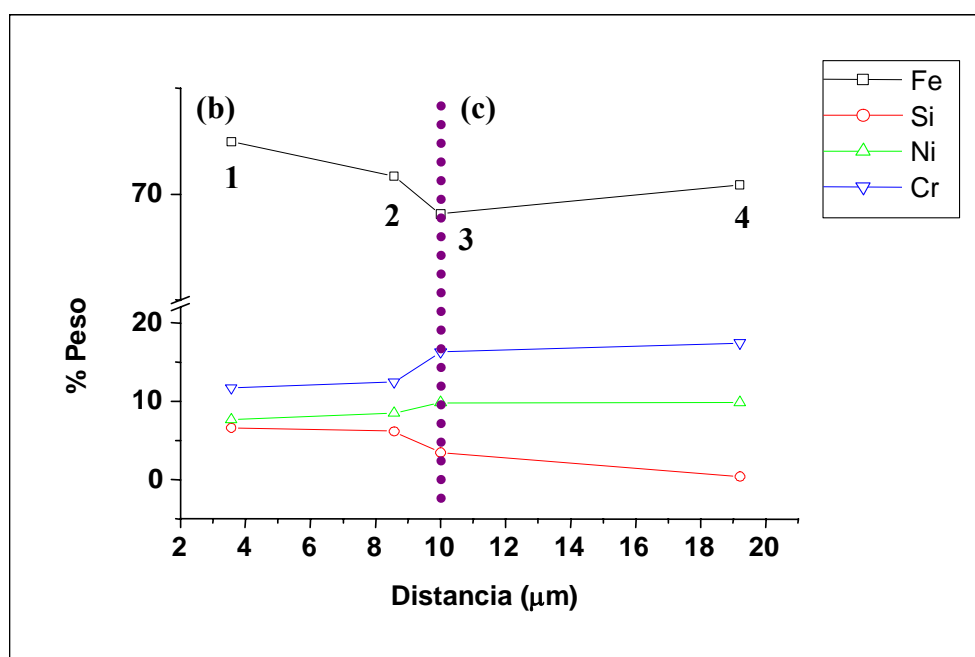


Figura 3.15: Porcentaje en peso de los distintos elementos versus distancia a la interfaz en una unión de Si_3N_4 /AISI 304 junto a la micrografía sobre la que se realizaron los perfiles de línea y dichos análisis puntuales.

5.3.3 ANÁLISIS DE FASES EN LA INTERCARA

En la *Figura 3.16* se recogen los difractogramas obtenidos sobre las superficies contrapuestas de los aceros y el nitruro de silicio después de la fractura de las uniones. Al comparar el difractograma de la superficie de fractura del nitruro de silicio con el obtenido antes de unir (*Figura 3.2*), se observa la formación de una nueva especie, identificada como $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ y corroborada también mediante MET. En la *Figura 3.17* se muestra una micrografía en la que se observa un grano de $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ (estructura cúbica, grupo espacial P213, $a = 0,6118 \text{ nm}$) de $\approx 2 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y orientado según $B = \langle 123 \rangle$, junto a otro de $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ (N-apatita, estructura hexagonal, $a = 0,941 \text{ nm}$, $c = 0,678 \text{ nm}$), con un tamaño próximo a la micra. En los microanálisis adjuntos se observan los picos de Cr, Ni y Si junto con los de Y, Si, O y N. La aparición de la línea de Fe es debida a la proximidad del acero.

En cuanto a las superficies de los aceros, se observa la formación de diversas especies (*Figura 3.16*), en concreto se han identificado siliciuros de hierro, nitruro de cromo, y hierro en forma de ferrita. Cabe destacar que las especies formadas en los aceros AISI 304 y 321 son las mismas, mientras que en el caso de las uniones llevadas a cabo con AISI 316 aparece un desdoblamiento a $2\theta = 44$, correspondiente a la formación de Fe_2Si . Además, y debido a que este acero presenta molibdeno en su composición, se registra la formación de siliciuros de molibdeno. Todo indica pues que la reactividad del sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{acero}$ es muy elevada.

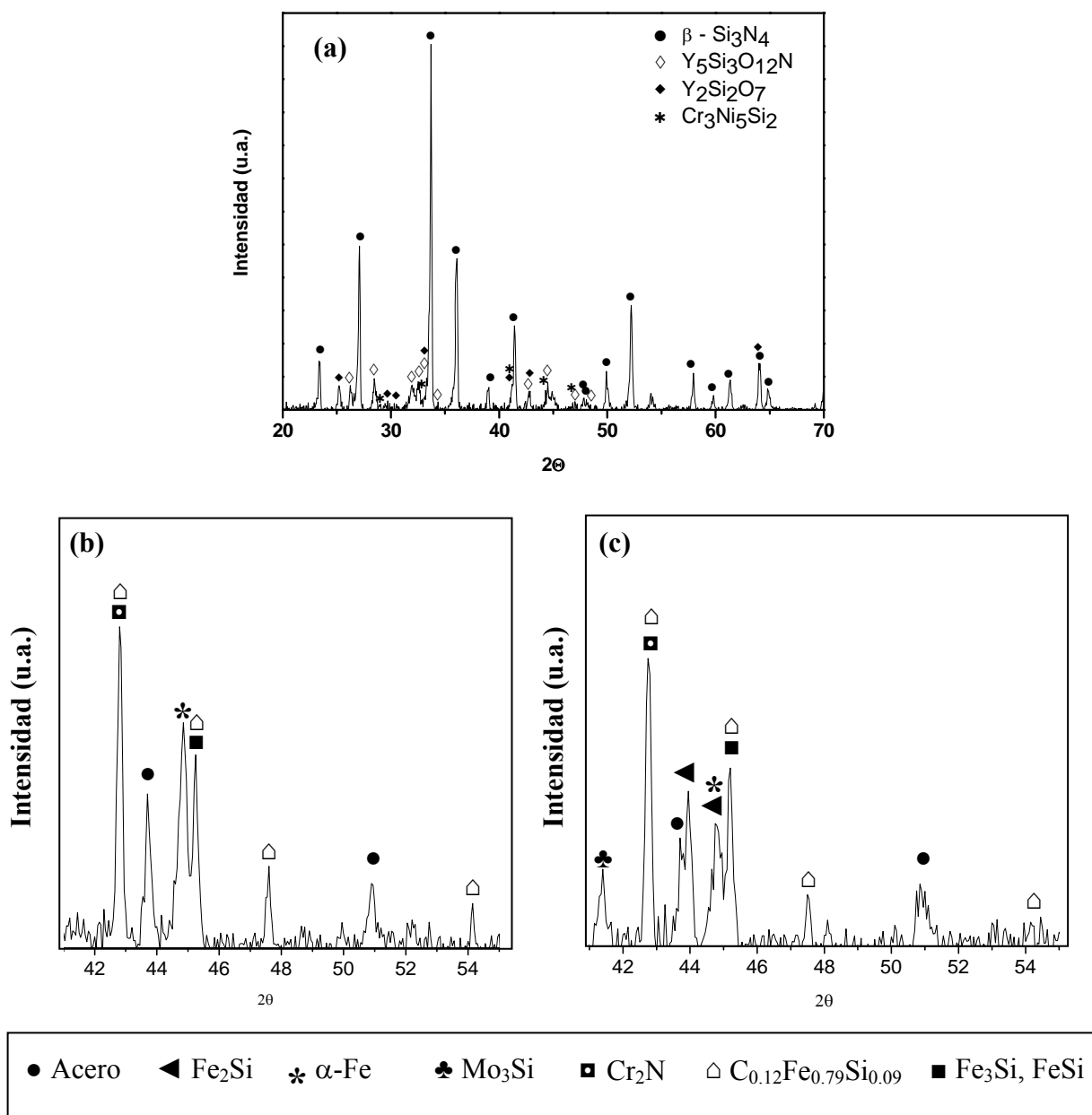


Figura 3.16: Espectros de rayos X obtenidos en condiciones de ángulo de incidencia rasante: (a) sobre el nitruro en contacto con las láminas (b) sobre las láminas de AISI 304 y 321, (c) sobre la lámina de AISI 316

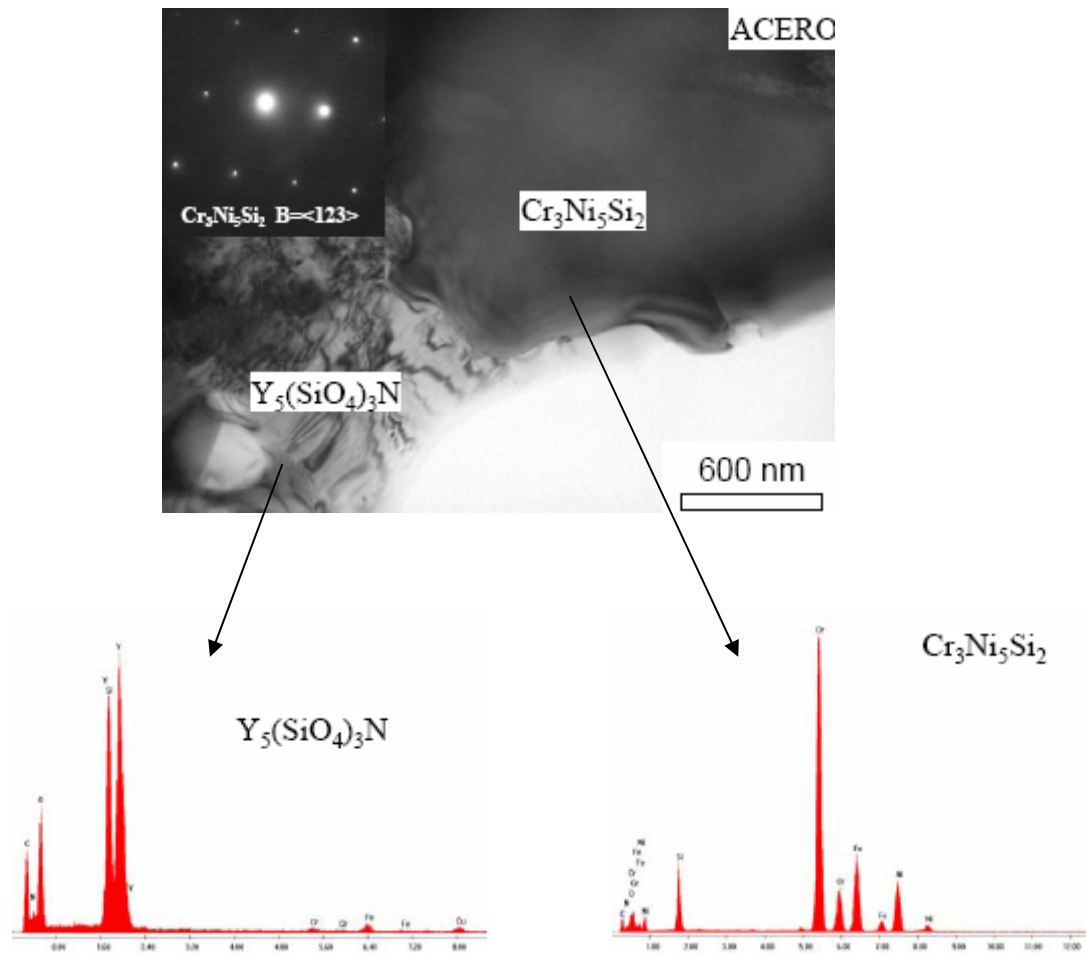
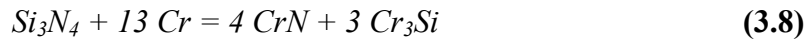
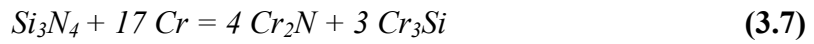
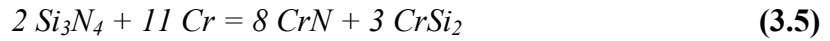
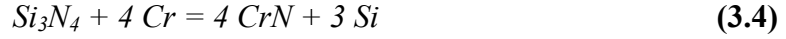


Figura 3.17: Micrografía obtenida por TEM donde se observan granos de $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ y N-apatita, junto con sus microanálisis correspondientes.

Conociendo las especies formadas, y teniendo en cuenta los datos obtenidos mediante microscopía y microsonda electrónica, se puede concluir que la formación de siliciuros en las láminas, tanto de hierro como de molibdeno, se debe a la elevada concentración de silicio en las proximidades de la intercara, ya que supera los límites de solución sólida en aleaciones de hierro. Además, en esta región, el hierro existente se encuentra en forma de ferrita ($\alpha\text{-Fe}$), ya que el Si estabiliza esta fase.^(59,98) Por otro lado, los precipitados existentes en el interior de las láminas pueden atribuirse a la formación de Cr_2N . Debido a que el nitrógeno tiene mayor facilidad para escapar del sistema en la intercara, en esta zona no se observan dichos precipitados, tal y como se comprobó en el

estudio microestructural. Aunque algunos autores han encontrado la presencia de CrN en este tipo de uniones,^(49,57) su formación podría estar relacionada con el tipo de atmósfera utilizada en los ensayos ($N_2 + NH_3$), o bien, con los tiempos de unión superiores a los utilizados en este trabajo. Nakamura⁽⁴⁸⁾ estudió las distintas reacciones que podrían tener lugar entre el Si_3N_4 y el Cr:



concluyendo que la reacción más favorable sería la (3.6), aunque en este estudio no se ha detectado la formación de siliciuros de cromo asociados a la misma. Por otra parte, la formación de CrN proviene generalmente de la nitruración de Cr_2N , tal y como se muestra en la reacción (3.9),^(61,62) y para la cual, es necesario una elevada presión parcial de nitrógeno, condición que no se cumple en los ensayos de unión llevados a cabo en este trabajo.



Para esclarecer los procesos que están teniendo lugar en estas uniones, es necesario conocer la estabilidad del nitruro de silicio en contacto con metales.

5.3.4 ESTABILIDAD DEL NITRURO DE SILICIO EN CONTACTO CON METALES

Utilizando datos termodinámicos de energía libre de formación de Si_3N_4 ,⁽⁹⁹⁻¹⁰¹⁾ se puede determinar la estabilidad del nitruro de silicio en contacto con metales y/o aleaciones. La estabilidad de una fase en contacto con un medio en el que forma soluciones sólidas, se puede expresar en función de su energía libre de formación y de las actividades de sus componentes en solución. Hay que tener en cuenta que la presión parcial del

elemento volátil (N) del cerámico determina la concentración de N en solución. Además, tanto la actividad del Si como la del N, en solución sólida, vienen determinadas por sus entalpías y concentraciones en solución, así como por las concentraciones de los distintos elementos que forman parte de la aleación. Por lo tanto, si la reacción de disociación de Si_3N_4 en contacto con un metal se considera según el siguiente equilibrio químico, donde [Si] y [N] se encuentran en solución sólida:



y teniendo en cuenta que existe un equilibrio entre el nitrógeno en solución y la presión parcial de nitrógeno externa al par de equilibrio, y que incluye la disolución, adsorción o disolución del nitrógeno a la atmósfera:



entonces, la energía libre de la reacción (3.10) vendría dada por la expresión :

$$3/2 [G^\circ_{\text{Si}} + RT \ln(a_{[\text{Si}]})] + 2 [1/2 G^\circ_{\text{N}_2} + RT \ln(a_{[\text{N}]})] = 1/2 G^\circ_{\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (3.12)$$

siendo G° y a la energía libre y la actividad de cada elemento respectivamente, R la constante de los gases y T la temperatura. Reagrupando términos, la expresión (3.12) equivale a:

$$RT \ln(a_{[\text{Si}]}^{3/2} \cdot a_{[\text{N}]}^2) = 1/2 G^\circ_{f(\text{Si}_3\text{N}_4)} \quad (3.13)$$

donde G°_f es la entalpía de formación del nitruro de silicio.

En la *Figura 3.18* se muestra un diagrama donde se recogen las condiciones de equilibrio del Si_3N_4 con relación a su reacción de descomposición en Si y N_2 , en función de la temperatura y la presión de parcial de N_2 para dos valores de actividad de Si diferentes, construido⁽¹⁰²⁾ utilizando datos termodinámicos de energía libre de formación de Si_3N_4 tabulados por Barin.⁽⁹⁹⁾ Según se puede observar, el nitruro de silicio en contacto

con silicio metálico (actividad 1) se descompondría a 1880 °C para una P_{N_2} de 1 atmósfera. Si se disminuye la presión parcial a 0,5 Pa, la temperatura de descomposición se reduciría a 1100 °C. Este mismo efecto se consigue si se disminuye la actividad del metal, ya que por ejemplo, para una actividad de 0,01 la temperatura a la que tendría lugar la descomposición sería 1340 °C cuando la presión parcial fuera de una atmósfera, y 860 °C si ésta es de 0.5 Pa.

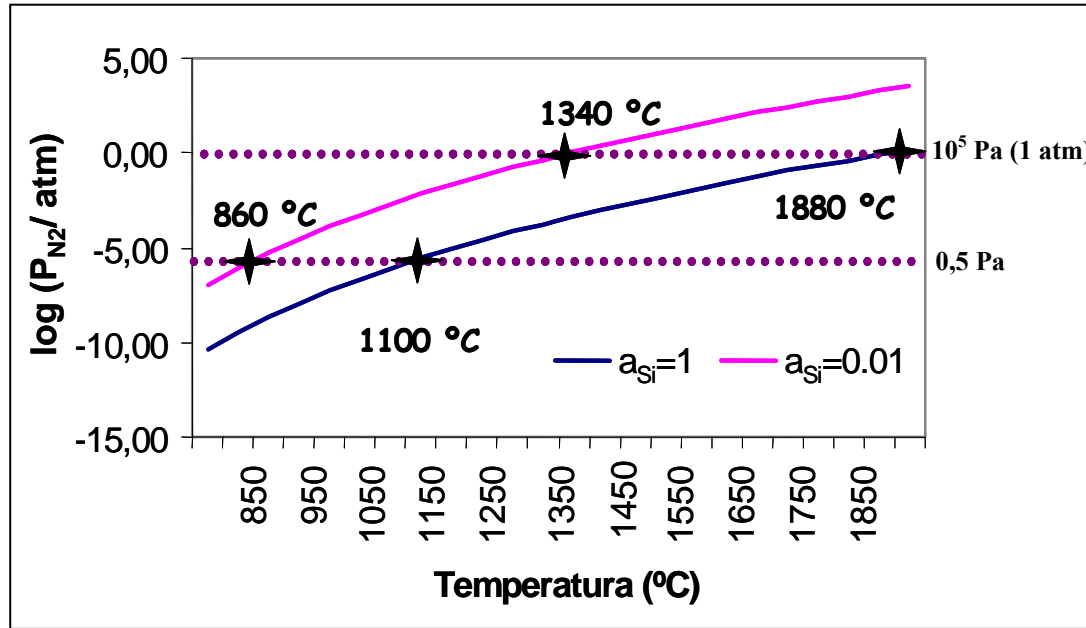
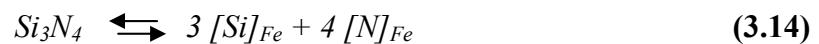


Figura 3.18: Estabilidad del Si_3N_4 en contacto con Si en función de la temperatura y presión parcial de nitrógeno⁽¹⁰²⁾

Cuando el metal de contacto es hierro, Vleugels y colaboradores^(103,104) suponen que las siguientes reacciones de disociación:



que comenzarían a ser termodinámicamente favorables a 1033 y 636 °C, respectivamente, bajo una presión parcial de N_2 de 1 atm. En cuanto al par Si_3N_4 /acero inoxidable austenítico, diferentes estudios muestran que la interacción entre ambos materiales

comienza a ser significativa a temperaturas superiores de 1050 °C.^(61,62,103) Tras la descomposición del Si_3N_4 en contacto con el acero, pueden ocurrir distintos procesos. Por un lado, el silicio puede disolverse en la fase metálica para dar lugar a soluciones sólidas o bien formar diferentes tipos de siliciuros (con cualquier elemento presente en el acero) si se supera el límite de solución sólida (6-8% at. en aleaciones de hierro).⁽¹⁰³⁾ Además, el nitrógeno liberado podría reaccionar con cualquier elemento del metal para formar nitruros, escapar del sistema en forma de nitrógeno gas o permanecer en solución en la interfase de unión.^(105,106)

5.4 MECANISMO DE UNIÓN

De los datos expuestos, se puede inferir el mecanismo de unión entre ambos materiales. A la temperatura de unión utilizada (1100 °C), el nitruro de silicio en contacto con el acero inoxidable se descompone, creándose una zona de reacción que varía entre las 3-5 μm , en la que el nitrógeno y el silicio difunden hacia el interior de la lámina, mientras el cromo lo hace hacia la intercara, acumulándose en esta región (*Figura 3.19*). Debido a la liberación del N en la zona de contacto, la intercara presenta cierta porosidad y un aspecto rugoso que imposibilita la localización del contacto inicial entre ambos materiales. En esta zona se encontrarían los precipitados de $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$. Esta fase, como producto de reacción entre nitruro de silicio y acero austenítico (AISI 310) de alto contenido en Cr (25%) y Ni (20%), ha sido reportada en un único trabajo,⁽⁶¹⁾ realizado sobre muestras en polvo y utilizando dos tipos de atmósferas, N_2 y Ar. No obstante, es la primera vez que se observa en interfaces de unión entre nitruro de silicio y acero inoxidable.

La zona contigua, presenta Si en una concentración superior al límite de solución sólida, forma precipitados de siliciuros de hierro y de molibdeno (en el caso de las uniones con AISI 316), y estabiliza el hierro de la aleación en forma de $\alpha\text{-Fe}$. En esta zona, la concentración de Cr disminuye.

Hacia el interior de la lámina, los distintos elementos presentan la misma concentración que la lámina inicial, y el hierro se encuentra en forma de austenita, ya que

el Ni y el N son estabilizadores de esta fase.⁽⁵⁹⁾ También, cabe destacar la precipitación de Cr_2N , indicando que el N ha difundido hacia el interior de la lámina.

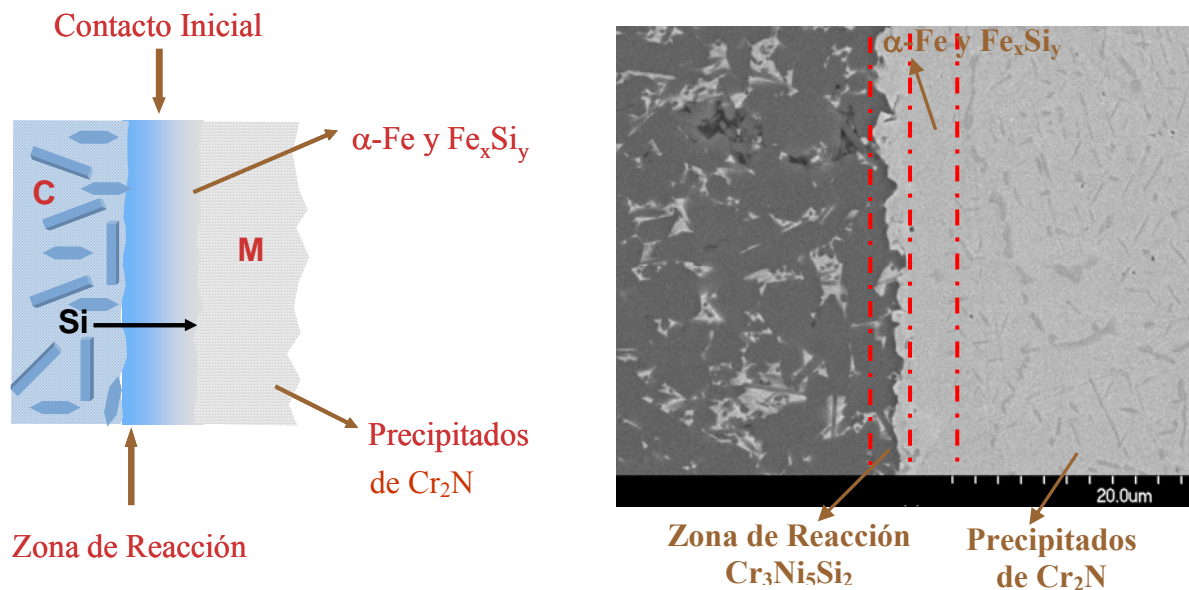


Figura 3.19: Representación de las zonas generadas tras las uniones.

5.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Con el propósito de estimar la resistencia mecánica de las interfaces Si_3N_4 /acero se realizaron ensayos de cizalla en las respectivas uniones. Además, para determinar la posible influencia del proceso de unión sobre las láminas de acero, se hicieron medidas de nanoindentación, determinando la dureza y el módulo de elasticidad de las mismas, y comparando con los valores originales en estos materiales. Describiremos, en primer lugar, los resultados de estos ensayos.

5.5.1 ENSAYOS DE NANOINDENTACIÓN

En la *Figura 3.20*, se muestran dos micrografías a distintos aumentos con huellas de indentación generadas a 500 nm de penetración del indentador en la zona intermedia de la lámina, relativamente lejos de la intercara, donde el tamaño de las mismas es de

aproximadamente 2 μm . Un ejemplo de las curvas de carga y descarga obtenidas en una lámina de AISI 316 unida se muestran en la *Figura 3.21*.

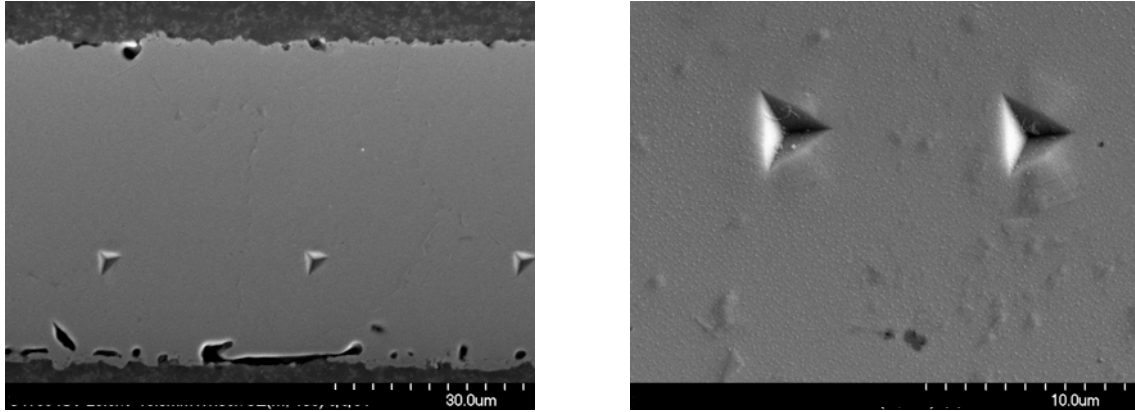


Figura 3.20: Micrografías de las indentaciones realizadas en una unión de Si_3N_4 /AISI 316

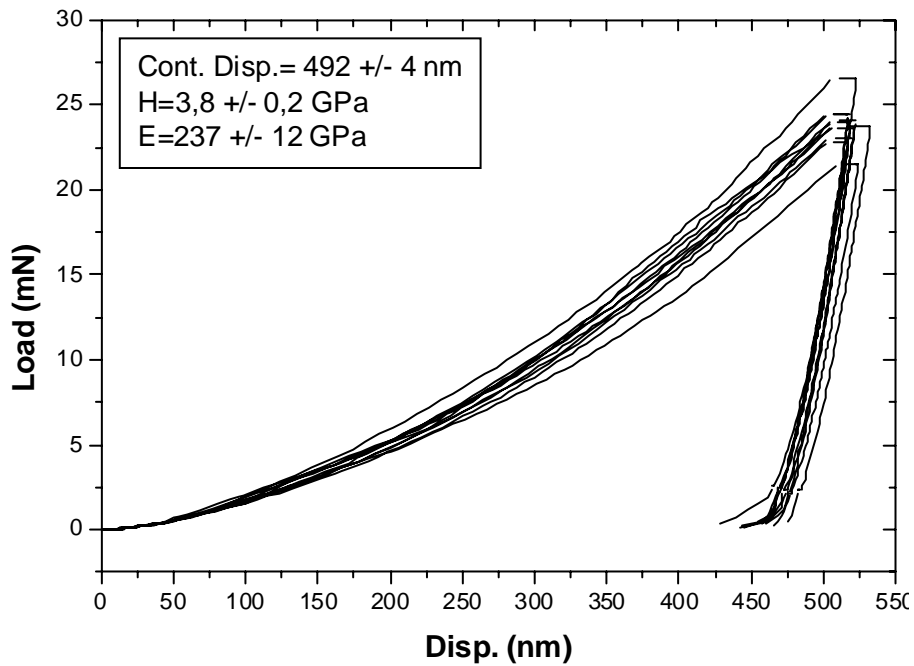


Figura 3.21: Curvas obtenidas en la lámina AISI 316 a una profundidad de 500 nm.

En la *Tabla 3.6* se recogen los valores de dureza y módulo de elasticidad para las láminas de AISI 304, 316 y 321, antes y después de unir. Como se puede comprobar, en

todos los casos se ha producido un aumento de ambos, siendo en el caso de las láminas de AISI 321 donde ve un menor incremento.

Tabla 3.6: Valores de dureza y módulo de elasticidad obtenidos para las láminas unidas y sin unir a 500 nm de profundidad.

MUESTRA	E(GPa)	H (GPa)		
AISI 304	191 ± 15	3,4 ± 0,4		
AISI 316	174 ± 7	2,5 ± 0,1		
AISI 321	167 ± 12	2,7 ± 0,3	ΔE	ΔH
SN/AISI 304/SN	270 ± 20	5,9 ± 0,3	41%	73%
SN/AISI 316/SN	237 ± 12	3,8 ± 0,2	36%	52%
SN/AISI 321/SN	219 ± 8	3,6 ± 0,3	31%	33%

El endurecimiento de los metales puede conseguirse por varios medios, como la disminución del tamaño de grano, la distorsión mecánica de la estructura cristalina, la formación de aleaciones (soluciones sólidas y mezclas heterogéneas) y endurecimiento por precipitación. Por lo tanto, el aumento de la dureza que sufren las lámina de acero en las uniones se puede atribuir a la formación de los precipitados de Cr_2N en el interior de las mismas, más que por la formación de soluciones sólidas o la disminución del tamaño de grano del acero.

5.5.2 RESISTENCIA MECÁNICA

En la *Figura 3.22* se representan los valores de las resistencias a cizalla de las uniones. Como puede comprobarse, las uniones que presentan mayores valores son las realizadas con láminas de AISI 321. Esto puede explicarse por el hecho de que estas láminas experimentaron menor endurecimiento tras el proceso de unión, por tanto, al ser más dúctiles, reducen las tensiones de origen térmico y mecánico. Por otro lado, las uniones que ofrecieron menor resistencia fueron las uniones con AISI 316, estando probablemente asociado a la formación de siliciuros de molibdeno débiles, que generan micro-grietas en la intercara (*Figura 3.22*).

Dado que no constan datos sobre ensayos de cizalla en Si_3N_4 , y con objeto de tener un punto de referencia, se prepararon piezas de nitruro de silicio con la misma geometría que las usadas previamente, y se unieron a 1500 °C durante una hora, aplicando una presión de contacto de 40 MPa. En este caso, se obtuvieron resistencias de 22 MPa, en general inferiores a las logradas utilizando láminas y bajo condiciones de presión y temperatura menores.

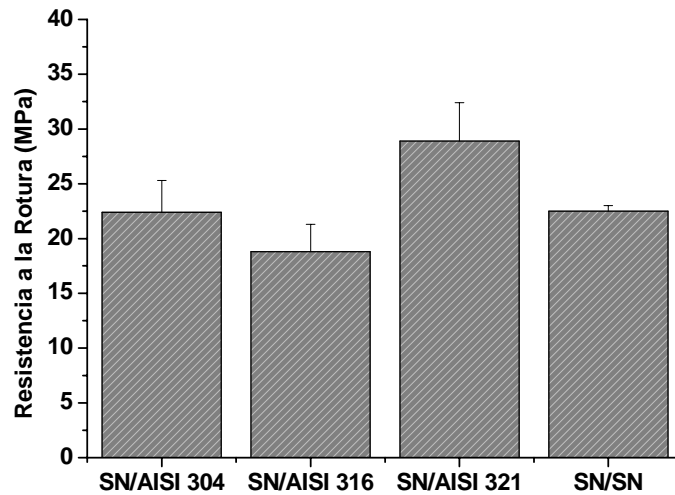


Figura 3.22: Representación de los valores de resistencia mecánica obtenidos para las uniones de nitruro de silicio utilizando láminas de acero inoxidable

Sin embargo, las resistencia de las uniones Si_3N_4 /acero son sensiblemente inferiores a las que se consiguen cuando el metal utilizado son láminas de Ni (41-80 MPa).⁽⁴⁶⁾ El principal motivo de esta disminución de resistencia radica en la alta reactividad del par Si_3N_4 /acero inoxidable, la cual se evidencia por la formación de nuevas fases en la zona de reacción como Fe_xSi_y y Mo_3Si , siendo este sistema mucho más reactivo.

6. CONCLUSIONES UNIONES Si_3N_4 /ACERO

Las conclusiones que se pueden extraer de este capítulo son las siguientes:

1. El sistema Si_3N_4 /acero inoxidable muestra gran reactividad bajo las condiciones de unión utilizadas (alto vacío y 1100C), con la formación de distintas especies de reacción en la intercara, fundamentalmente Si_xFe_y y una fase ternaria ($\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$), detectada por primera vez en este tipo de interfaces. También se ha observado la difusión de Si a largo alcance dentro del acero y la formación precipitados de Cr_2N en el interior de las láminas. El mecanismo de unión está pues determinado por la migración del Si y del N desde la intercara hacia el acero.

2. La precipitación de Cr_2N en el interior de las láminas produce su endurecimiento. Los elementos minoritarios de los aceros inoxidables ejercen influencia en las características de las uniones. Mientras que la lámina de acero que posee Ti en la composición (AISI 321) sufren un menor endurecimiento, presentando por tanto una resistencia superior; la que tiene Mo muestra menor resistencia interfacial por la formación siliciuros de molibdeno.

3. Utilizando láminas de aceros inoxidables, se pueden conseguir uniones de nitruro de silicio aplicando temperaturas y presiones inferiores a las necesarias cuando este proceso se lleva a cabo sin ningún material de aporte, y obteniéndose resistencias mecánicas superiores.

7. REFERENCIAS

1. S. D. Peteves “Joining nitride ceramics”, *Ceramics Internacional*, **22**, 527-533 (1996)
2. S. D. Peteves, M. G. Nicholas, “Evaluation of brazed silicon nitride joints: Microstructure and mechanical properties”, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1553-1562, (1996)
3. A. M. Hadian, R. A. L. Drew, “Strength and microstructure of silicon nitride ceramics brazed with nickel-chromium-silicon alloys”, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 659-665, (1996)
4. M. Nakamura, K. Kubo, S. Kanzaki, M. Tabata, “Joining of silicon nitride ceramics by hot pressing”, *Journal of Materials Science*, **22**, 1259-1264, (1987)
5. M. I. Osendi, A. De Pablos, P. Miranzo “Microstructure and mechanical strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ solid state bonded interfaces”, *Materials Science and Engineering* **A308**, 53-59, (2001)
6. M. L. Mecartney, R. Sinclair, R.E. Loehman, “Silicon nitride joining”, *Journal of the American Ceramic Society*, **68**, 472-478, (1985)
7. A. H. Elsayy, M. F. Fahmy “Brazing of Si_3N_4 ceramic to copper”, *Journal of Materials Processing Technology*, **77**, 266-272, (1998)
8. M. Brochu, M. D. Pugh, R. A. L. Drew “Brazing silicon nitride to an iron-based intermetallic using a copper interlayer”, *Ceramics International*, **30**, 901-910, (2004)
9. M. Brochu, M. D. Puga, R. A. L. Drew “Joining silicon nitride ceramic using a composite powder as active brazing alloy”, *Materials Science and Engineering*, **A374**, 34-42, (2004)
10. A. P. Xian, Z. Y. Si, “Interlayer design for joining pressureless sintered sialon ceramic and 40Cr steel brazing with $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$ filler metal”, *Journal of Material Science*, **27**, 1560-1566 (1992)
11. F. H. Bao, J. L. Ren, Y. H. Zhou. “Properties of vacuum brazed Si_3N_4 /steel joint using active brazing filler metal”, *Transactions China Welding Inst.*, **11**, 200-204, (1990)
12. R. Klein, M. Demaison-Brut, P. Ginet, A. Bellosi, J. Desmaison. “Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys”, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 1757-1763, (2005)

-
- 13 R. Sangiorgi, M. L. Muolo, A. Bellosi. "Wetability of hot-pressed silicon nitride materials by liquid copper", *Materials Science and Engineering*, **A103**, 277-283, (1988)
 - 14 A. Abed, I. S. Jalham, A. Hendry "Wetting and reaction between β' -sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti", *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 283-290 (2001)
 - 15 K. T. Raié "An estimate of Si_3N_4 diffusion into Cu based filler metal", *Ceramics Internacional*, **26**, 19-24, (2000)
 - 16 L. Ljungberg, R. Warren "Wetting of silicon nitride with selected metals and alloys", *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **10**, [11-12], 1655-1666, (1989)
 - 17 W. C. Lee, "Joint strength and interfacial microstructure in silicon nitride/nickel-based Inconel 718 alloy bonding", *Journal of Material Science*, **32**, 221-228 (1997)
 - 18 M. Paulasto, J. K. Kivilahti, "Formation of interfacial microstructure in brazing of Si_3N_4 with Ti-Activated Ag-Cu filler alloys", *Scripta Metalurgica of Materialia*, **32**, [8], 1209-1214 (1995)
 - 19 M. Nombra, C. Iwamoto, S. I. Tanaka, "Nanostructure of wetting triple line in Ag-Du-Ti/ Si_3N_4 reactive system", *Acta Materialia*, **47**, [2], 407-413, (1999)
 - 20 K. Suganuma, Y. Miyamoto, M. Koizumi. "Joining of ceramics and metals", *Annual Review Material Science*, **18**, 47-73, (1988)
 - 21 H. Xiong, C. Wan, Z. Zhou. "Joining of Si_3N_4 to Si_3N_4 using rapidly-solidified CuNiTiB brazing filler foils", *Journal of Materials Processing Technology*, **75**, 137-142, (1998)
 - 22 G. Chaumat, B. Brevet, L. Vernier. "Reactive brazing study of a silicon nitride to metal joining", *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 1925-1927, (1997)
 - 23 G. Beccone, M. G. Nicholas, S. D. Peteves, A. P. Tomsia, B. J. Dalgleish, A. M. Glaeser, "An evaluation of the partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 using Au coated Ni-22Cr foils", *Acta Materialia*, **44**, [2], 657-667, (1996)
 - 24 M. Paulasto, G. Ceccone, S. D. Peteves "Joining silicon nitride via a transient liquid", *Scripta Materialia*, **26**, [10], 1167-1173, (1997)
 - 25 Z. Chen, M. S. Cao, Q.Z. Zhao, J. S. Zou. "Interfacial microstructure and strength of partial transient liquid-phase bonding of silicon nitride with Ti/Ni multi-interlayer", *Materials Science and Engineering*, **A380**, 394-401, (2004)

26. K.H. Jack. "Sialon and related nitrogen ceramics", *Journal of the Material Science*, **11**, [6], 1135-1142, (1976)
27. L. M. Weldon, S. Hampshire, M. J. Pomeroy. "Joining of ceramics using oxide and oxynitride glasses in the Y-Sialon system", *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 1941-1947, (1997)
28. F. Zhou. "Joining of silicon nitride ceramic composites with $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ mixtures", *Journal of Materials Processing Technology*, **127**, 293-297, (2002)
29. M. Gopal, L. C De Jonghe, G. Thomas. "Silicon nitride: From sintering to joining", *Acta Materialia*, **46**, [7], 2401-2405, (1998).
30. M. A. Sainz, P. Miranzo, M. I. Osendi. "Silicon nitride joining using silica and yttria ceramic interlayers" *Journal of American Ceramic Society*, **85**, [4], 941-946, (2002)
31. F. Zou. "Effect of adhesive composition on bonding of silicon nitride ceramic", *Ceramics Internacional*, **29**, 293-298, (2003)
32. F. Zhou, Z. Chen. "Bonding of silicon nitride ceramic with $Y_2O_3-La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ mixtures", *Journal of Materials Research*, **17**, [8], (2002)
33. M. Gopal, L. C. De Jonghe, G. Thomas. "Silicon nitride: from sintering to joining", *Acta Materialia*, **46**, [7], 2401-2405, (1998)
34. M. Gopal, L. C. De Jonghe, G. Thomas. "Silicon nitride joining using rare-earth reaction sintering", *Scripta Materialia*, **36**, [4], (1997)
35. S. J. Glass, F. M. Mahoney, B. Quillan, J. P. Pollinger, R. E. Loehman "Refractory oxynitride joints in silicon nitride", *Acta Materialia*, **46**, [7], 2393-2399, (1998)
36. J. Chen, P. Wei, Q. Mei, Y. Huang. "The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining", *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2685-2689, (2000)
37. F. Zhou, C. M. Suh, S. S. Kim. "Interfacial reaction and joint strength of silicon nitride ceramic composites bonded with $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ mixture", *Materials Letters*, **55**, 55-60, (2002)
38. R. Xie, L. Huang, Y. Chen, X. Fu, "Effects of chemical compositions of adhesive and joining processes on bond strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints", *Ceramics Internacional*, **25**, 101-105, (1999)

-
-
39. R. Xie, L. Huang, X. Fu, Y. Chen, "Effects of adhesive composition on bond strength of joined silicon nitride ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 901-905, (1998)
40. R. Xie, L. Huang, Y. Chen, X. Fu, "Bonding silicon nitride using Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 adhesive", *Ceramics Internacional*, **25**, 535-538, (1999)
41. R. Xie, M. Mitomo, L. Huang, X. Fu, "Joining of silicon nitride ceramics for high-temperature applications", *Journal of Material Research*, **15**, [1], 136-141, (2000)
42. F. J. Oliveira, R. F. Silva, J. M. Viera. "The sequential testing in the study of Si_3N_4 /Fe diffusion couples" 9th Cimtec-World Ceramics Congress. Editor: P. Vincenzini. Techna Srl., (1999)
43. E. Heikinheimo, I. Isomäki, A. A. Kodentsov, F. J. J. van Loo. "Chemical interaction between Fe and silicon nitride ceramic", *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 25-31, (1997)
44. F.J. Oliveira, R. F. Silva, J. M. Vieira. "Thermochemistry of contacts between silicon nitride ceramics and steels", *Acta Materialia*, **48**, 4659-4665, (2000)
45. G. Massouras, K. Baba, Z- Belarbi-Massouras, M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa. "Ion beam induced modification of metal-engineering ceramic interfaces: I. Nickel on hot-pressed silicon nitride", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B72**, 427-435, (1992)
46. M. I. Osendi, A. De Pablos, P. Miranzo "Microstructure and mechanical strength of Si_3N_4 /Ni solid state bonded interfaces", *Materials Science and Engineering* **A308**, 53-59, (2001)
47. L. Esposito, A. Bellosi, G. Celotti "Silicon nitride-nickel joints through diffusion bonding", *Acta Materialia*, **45**, [12], 5087-5097, (1997)
48. M. Nakamura, S.D Peteves. "Solid-state bonding of silicon nitride ceramics with nickel-chromium alloy interlayers", *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, [5], 1221-1227, (1990)
49. Moretto, M. Moulart, P. Glaude, P. Frampton, G. Ceccone, S. D. Peteves. "Interfacial reactions and kinetics between Si_3N_4 and Ni-Cr alloys" en *Designing Ceramic Interfaces II, Understanding and tailoring interfaces for coating, composite and joining applications*. Proceedings of the Second European Colloquium. Petten 11-13 Septiembre. 1991.

50. S. D. Peteves, M. Moulaert, M. G. Nicholas. "Interface microchemistry of silicon nitride/nickel-chromium alloy joints", *Metallurgical Transactions A*, **23A**, 1773-1781, (1992)
51. J. Lemus. R. A. A. Drew "Joining of silicon nitride with a titanium foil interlayer", *Materials Science and Engineering* **A352**, 169-178, (2003)
52. J. Lemus, E. A. Aguilar "Mechanical properties of silicon nitride joints using Ti-foil interlayer", *Materials Letters*, **58**, 1340-2344 (2004)
53. A. E. Martinelli, R. A. L. Drew, "Microstructure and mechanical strength of diffusion-bonded silicon nitride-molybdenum joints", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2173-2181, (1999)
54. A. M. Hadian, R. A. L. Drew "Distribution and chemistry of phases developed in the brazing of silicon nitride to molybdenum", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1623-1629, (1999)
55. Y. N. Liang, M.I. Osendi, P. Miranzo. "Joining mechanism in Si_3N_4 bonded with a Ni-Cr-B interlayer", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 547-553, (2003)
56. Y. N. Liang, M. I. Osendi, P. Miranzo. "Effect on bonding pressure on silicon nitride joining using a nickel-chromium-boron metal filler", *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, [7], 1226-29 (2003)
57. P. Hussain, A. Isnin. "Joining of austenitic stainless steel and ferritic stainless steel to sialon", *Journal of Materials processing Technology*, **113**, 222-227, (2001)
58. K. Suganuma, T. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Shimada, M. Koizumi "Joining Si_3N_4 to type 405 steel with soft metal interlayers", *Materials Science and Technology*, **3**, 1156-1161, (1986)
59. B.T.J. Stoop, G. Den Ouden, "Diffusion bonding of silicon nitride to austenitic stainless steel without interlayers", *Metallurgical Transactions A*, **24A**, 1835-1843 (1993)
60. B.T.J. Stoop, G. Den Ouden, "Diffusion bonding of silicon nitride to austenitic stainless steel with metallic interlayers", *Metallurgical Transactions A*, **26A**, 203-208 (1995)
61. T. Shimoo, D. Shibata, K. Okamura, "Interaction of Si_3N_4 with 18% Cr-8% Ni Austenitic Stainless Steel", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **106**, 545-5540, (1998)

-
62. T. Shimoo, K. Okamura, T. Yamasaki, "Reaction between Si_3N_4 and Fe-Ni alloy", *Journal of Materials Science*, **34**, 5525-5532, (1999)
63. K. H. Jack, "Review. Sialons and related nitrogen ceramics", *Journal of the Material Science*, **11**, 1135-1158 (1976)
64. D. Hardie, K. H. Jack, "Crystal structures of silicon nitride", *Nature*, **180**, (8), 332-33 (1957)
65. A. Zerr, G. Miehe, G. Seghio, M. Schwats, E. Kroke, "Synthesis of cubic silicon nitride", *Nature*, **400**, n° 6742, 340-42, (1999)
66. D.R. Messier, F. L. Riley, R. J. Brook, "The α/β silicon nitride phase transformation", *Journal of the Material Science*, **13**, 1199-1205 (1978)
67. R. Riedel (Editor). "Handbook of Ceramic Hard Materials. Vol. 2" Wiley-VCH (2000)
68. H. M. Jennings, "Review: On reactions between silicon and nitrogen", *Journal of the Material Science*, **18**, 951-967, (1983)
69. I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto, Y. Miyamoto, "Hot isostatic press sintering and properties of silicon nitride without additives", *Journal of the American Ceramic Society*, **72**, (9) 1656-60 (1989)
70. C. Greskovich, S. Prochazka, "Observations on the $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 transformation", *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, (9-10), 471-2, (1977)
71. F. L. Riley, "Silicon nitride and related materials", *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, (2), 245-65 (2000)
72. R. Riedel (Editor). "Handbook of Ceramic Hard Materials. Vol. 1". Wiley-VCH (2000)
73. P. F. Becher, W. Y. Sun, K. P. Plucknett, K. B. Alexander, C.H. Hsueh, H. T. Lin, S. B. Waters, C. G. Westmoreland. "Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size", *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 2821-30, (1998)
74. E. Y. Sun, P. F. Becher, K. P. Plucknett, C.H. Hsueh, K. Plucknett, C. H. Hsueh, K. B. Alexander, S. B. Waters "Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, Effects of yttria and alumina additives", *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, (11), 2831-40, (1998)

75. L. Zhou, Y. Huang, Z. Xie, A. Ximmermann, F. Aldinger , “Preparation of Si_3N_4 ceramics with high strength and high reliability via a processing strategy”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1347-1355, (2002)
76. A. De Pablos, J. Bermudo, M. I. Osendi “Microstructure and mechanical properties of silicon nitride materials fabricated from SHS powders”, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, (5), 1033-36 (2001)
77. Y.H. Koh, H.W. Kim, H. E. Kim “Improvement of oxidation resistance of Si_3N_4 by heat treatment in a wet H_2 atmosphere”, *Journal of the Material Research*, **17**, (9), 2321-2326, (2002)
78. A. De Pablos, M. I. Osendi, P. Miranzo “Effect of microstructure on the termal conductivity of hot-pressed silicon nitride materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, (1), 200-206 (2002)
79. A. A. Wereszczak, H. T. Lin, T. P. Kirkland, M. J. Andrews, S. K. Lee “Strength and dynamic fatigue of silicon nitride at intermediate temperatures”, *Journal of Materials Science*, **37**, 2669-2684, (2002)
80. H. T. Lin, M. K. Ferber “Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbine”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2789-2797, (2002)
81. G. Roebben, R-B. Duan, D. Sciti, O. Van der Biest “Assessment of the high temperature elastic and damping properties of silicon nitride and carbide with the impulse excitation technique”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2501-2509, (2002)
82. B. Vogl, A. M. Slade, S. C. Pritchar, M. Gross, C. B. Honsberg, J. E. Cotter, S. R. Wenham, “The use of silicon nitride in buried contact cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **66**, 17-25, (2001)
83. L. Wang, R.W. Unidle, L. Gu “Rolling contac silicon nitride bearing technology: a review of recent research”, *Wear*, **246**, 159-173, (2000)
84. H. Klemm “Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2735-2740, (2002)
85. J.J. Meléndez-Martínez, J. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, G. Wötting “Creep behaviour of two sintered silicon nitride ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2495-2499, (2002)

-
86. M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, A. M. Huntz, V. S. Urbanovich "High-temperature oxidation behaviour of high-purity α -, β -, and mixed silicon nitride ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, (2), 385-92 (2002)
87. G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, "Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense an reaction-bonded silicon nitride", *Journal of theMaterial Science*, **22**, 3041-3086 (1997)
88. T. Nishioka, New developments in advanced ceramics for 90's, Toray Research Center Inc. Japan, 624 (1992)
89. F. L. Riley, "Silicon nitride and related materials", *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, (2), 245-65 (2000)
90. Janaf Thermomechanical Tables, D. R. Stull, H. Prophet, eds. US Goverment Printing Office, 2^a ed., (1971)
91. Stainless Steel en "Materials Science and Technology, A comprrhensive treatment". Vol. 7. Editado por R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. VCH (1992)
92. J. Bermudo, "Estudio de materiales de nitruro de silicio y nitruro de alúmina procesados mediante polvos obtenidos por reacciones de auto-combustión", *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá de Henares, (1996)
93. H.D. Kim, B.D. Han, D.S. Park, B.T Lee, P. F. Becher "Novel two-step sintering process to obtain a bimodal microstructure in silicon nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, [1], 245-252, (2002)
94. A. Khalifa, "Comportamiento mecánico en condiciones dinámicas de materiales cerámicos tenaces", *Tesis Doctoral*, Universiad Carlos III de Madrid, (2003)
95. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada, "Effect of thickness on direct bonding of silicon nitride to steel", *Journal of the American Ceramic Society*, **68**, [12], C334-C335, (1985)
96. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada, "Effect of interlayers in ceramic-metal joints with thermal expasion mismatches", *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, [12], C256-C257, (1984)
97. K. T. Venkastewara Rao, W. O. Sbovejo, R. O. Ritchie, "Ductile-phase toughening and fatigue-crack growth in Nb-reinforced molybdenum disilicide intermetallic composites", *Metallurgical Transactions A*, **23A**, 2249-2257, (1992)

98. F.J. Oliveira, R. F. Silva, J. M. Vieira, “The reaction rate at Si_3N_4 /steel interfaces as a function of sintering aids”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2561-2570, (2002)
99. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, E. VCH (1994)
100. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), [http: www.npl.co.uk/cnmt/mtdata/SGTE.htm](http://www.npl.co.uk/cnmt/mtdata/SGTE.htm)
101. C. W. Bale, Web Sites in Inorganic Chemical Thermodynamics, [http: www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca)
102. Filipe José Alves de Oliveira. Tesis Doctoral “Cinética de reacção em pares de difusão entre compósitos cerâmicos de matriz de nitrato de silício e as ligas de ferro”. Universidad de Aveiro. 1999
103. J. Vleugels, L. Vandeperre, O. Van der Biest “Influence of alloying elements on the chemical reactivity between Si-Al-O-N ceramics and iron-based alloys”, *Journal of Material Research*, **11**, 1265-1279, (1996)
104. M. Kalin, J. Vizintin, J. Vleugels, O. Van der Biest “Chemical reactivity of silicon nitride with steel and oxidised steel between 500 and 1200 °C”, *Materials Science and Engineering*, **A281**, 28-36, (2000)
105. K. Suganuma. “Joining Non-oxide Ceramics” Engineered Materials Handbook. Vol. 4: Ceramic and Glasses. Ed: ASM International.
106. P. Hussain, A. Isnin “Joining of austenitic stainless steel and ferritic stainless steel to sialon”, *Journal of Materials Processing Technology*, **113**, 222-227, (2001)

Capítulo 4

Uniones en Oxido de Circonio

UNIONES EN OXIDO DE CIRCONIO

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas que presentan los materiales cerámicos basados en ZrO_2 , éstos se han convertido en las últimas décadas en excelentes candidatos para diversas aplicaciones industriales, ya sea como material funcional o estructural.⁽¹⁻⁴⁾ Dentro de esas propiedades cabe destacar su elevada resistencia a la fractura ($\sigma_f = 700$ a 1500 MPa), tenacidad ($K_{IC} = 5$ a 10 MPa.m^{1/2}) y dureza ($H_v = 12$ GPa), módulo elástico y coeficiente de expansión térmico próximos a los metales (220 GPa y $15 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, respectivamente), constante dieléctrica relativamente elevada ($\epsilon = 12,5$ a 2 MHz y temperatura ambiente), baja conductividad térmica (~ 2 W/m.K a 1300 °C) y buena resistencia a la corrosión tanto en medios ácidos como básicos.

Al igual que ocurría con el nitruro de silicio, para mejorar las propiedades de este material cerámico o aumentar su espectro de aplicaciones, se requiere la conexión con determinados metales, ya sea mediante la unión directa de ambos materiales, la creación de composites o la generación de materiales gradientes (FGM). La obtención de estos últimos como interfase de unión es el objetivo principal de este trabajo, debido a que el diseño de

materiales constituidos por una composición gradual de los componentes que lo forman, parece una buena técnica para conseguir la reducción de tensiones residuales entre materiales con coeficientes de expansión térmica muy diferentes.

La elección del níquel frente a otros metales se debe principalmente a la buena compatibilidad que presenta con la circonita, ya que poseen módulos elásticos (197 y 220 GPa respectivamente) y coeficientes de expansión térmicos ($13 \cdot 10^{-6}$ y $15 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, respectivamente) relativamente próximos, con lo que se hacen buenos candidatos para la unión por difusión.⁽⁵⁾ Por otro lado, el estudio de las interfaces Ni/ZrO₂^(6,7) posee interés en sí mismo ya que esta combinación de materiales tiene aplicaciones en diversos campos de gran interés tecnológico⁽⁸⁻¹²⁾ tales como sensores, recubrimientos para barreras térmicas, recubrimientos, ánodo en pilas de combustible, etc.

El objetivo principal de este trabajo ha sido la obtención de materiales gradientes de ZrO₂/Ni mediante aerografía de suspensiones, y su posterior utilización como medio de unión de piezas densas de ZrO₂/ZrO₂ y ZrO₂/Ni. Para ello, en primer lugar, se realizó un estudio de las interfaces que se generan entre ambas fases mediante la unión directa de ZrO₂ sinterizada y láminas de níquel. Una vez conocidas las características de dichas interfaces, se procedió al estudio de suspensiones de polvos de ZrO₂/Ni para la obtención de los materiales gradientes. Finalmente, se realizaron uniones ZrO₂/ZrO₂ y ZrO₂/Ni utilizando los FGM obtenidos mediante la proyección de suspensiones.

En este capítulo, primeramente, se recoge un resumen de los estudios previos existentes sobre las interfaces ZrO₂/Ni, entre piezas sinterizadas o en composites de ambos. Después, se detalla la importancia que representan los materiales gradientes en la actualidad y los distintos métodos de obtención que existen. A continuación, se caracterizan las uniones obtenidas mediante FGM y se estudian las características y propiedades de las mismas, profundizando en el estudio de la compatibilidad de fases, la resistencia de la intercara y la conductividad térmica de los conjuntos FGM/sustrato.

2. ESTADO DEL ARTE

En este apartado se resumen los principales estudios realizados en las interfaces ZrO_2/Ni , en uniones por difusión, composites y/o materiales gradiente (FGM).

2.1 UNIONES ZrO_2/Ni MEDIANTE DIFUSIÓN

Una de las ventajas que ofrece el níquel frente a otros metales en la obtención de uniones mediante difusión en estado sólido reside, a parte de los valores de coeficiente de expansión térmico y módulos elásticos próximos al ZrO_2 , es su alta ductilidad. Esto conduce a una mayor fiabilidad de las uniones ya que las tensiones residuales, que se generan durante el enfriamiento desde la temperatura de unión, serían menores. Sin embargo, el ZrO_2 y el Ni interaccionan poco, incluso a la temperatura de fusión del Ni, pues la mojabilidad de este material cerámico por los metales puros es muy pobre, haciéndose necesaria la incorporación de metales activos para mejorarla, aunque no siempre con éxito.⁽¹³⁻¹⁵⁾

En los diversos trabajos realizados sobre uniones ZrO_2/Ni , cabe destacar la amplia variedad de condiciones utilizadas, tales como temperatura (de 900 a 1370 °C), presión (de 10 a 262 MPa) y atmósfera de unión, así como el tipo de óxido de circonio. En cuanto a la resistencia de estas uniones, existe una gran dispersión de valores dependiendo de las condiciones experimentales de temperatura, tiempo y presión. En general, se observa que la resistencia aumenta al disminuir el espesor de las láminas, y en cuanto a la atmósfera, las resistencias son mayores si el proceso se realiza en aire frente a los ensayos realizados en vacío. Este hecho se atribuye, principalmente, a la formación de una capa de óxido de níquel en la intercara, que mejoraría la unión entre los dos óxidos. La formación de NiO como capa de reacción parece estar directamente relacionada con el tipo de dopantes utilizados para estabilizar el ZrO_2 (Y_2O_3 y CeO_2), según Duh y colaboradores.⁽¹⁶⁾ Así mismo, las propiedades mecánicas de estas uniones dependen también por la formación de esta especie, ya que las muestras que presentan mayor resistencia mecánica son aquellas en las que no se ha observado la formación de NiO. Por otro lado, Yamane y colaboradores⁽¹⁷⁾

parten de láminas de níquel previamente oxidadas y varían las condiciones de temperatura (de 800 a 1000 °C), presión (de 0,75 a 262 MPa) y atmósfera (aire o vacío), para con el fin de obtener uniones con mayor resistencia. Las uniones que presentaban mayor resistencia en cizalla (90 MPa) fueron aquellas que se llevaron a cabo a una temperatura de 900 °C durante 900 segundos, aplicando una presión de contacto de 29 MPa y utilizando una atmósfera de aire.

Existen también algunos estudios sobre la interacción entre circonita totalmente estabilizada (FSZ) y níquel,^(18,19) ya que los cermetes de Ni/FSZ se han utilizado ampliamente como ánodos en pilas de combustible (SOFC), encontrando que la microestructura y la composición química de la intercara generada entre ambos materiales sufre cambios durante el funcionamiento de la SOFC.

Y por último, cabe destacar que existen diversos estudios sobre las interfaces creadas entre circonita policristalina tetragonal (TZP) y níquel,^(5,20,21) los cuales serán analizados con detenimiento en el apartado 4, en comparación con los resultados de la presente memoria.

2.2 COMPOSITES ZrO_2/Ni

Los “composites” o “cermetes” son materiales formados por una matriz cerámica en la que se encuentra dispersa una fase metálica. La importancia de estos materiales reside principalmente en la singular combinación de propiedades, ya sean mecánicas (mediante reforzamiento de la matriz por la incorporación de una fase dúctil),^(22,23) eléctricas o magnéticas.

Existen distintos métodos para la obtención de este tipo de compuestos, aunque el más utilizado ha sido el pulvimetalúrgico (P/M), basado en la compactación y posterior sinterización de los polvos, normalmente mediante prensado en caliente.⁽²⁴⁾ No obstante, la diversidad de aplicaciones de estos materiales y la necesidad de diseñar estructuras complejas han contribuido al desarrollo de otras técnicas. En la *Tabla 4.1* se recogen

algunos ejemplos de los diversos métodos de obtención de compuestos cerámica-metal a partir de polvos.

Las interfaces que se generan entre el Ni y la ZrO_2 juegan un papel muy importante en las propiedades del composite, ya que muchas de las aplicaciones están directamente vinculadas con la fiabilidad de la unión entre ambos.⁽²⁵⁾ Algunos estudios experimentales muestran que la intercara Ni/ ZrO_2 que se generan en substratos de ZrO_2 en los que se ha hecho crecer películas de Ni presentan una interacción débil.⁽²⁶⁾ Por otro lado, algunos autores han observado que la adición de partículas de Ni (libres de NiO) a una matriz de Y-TZP conduce a una disminución de las propiedades mecánicas de la cerámica, atribuido principalmente a la débil unión que se genera entre el Ni y la Y-TZP⁽²⁷⁾ en atmósferas reductoras. También, se han realizado distintos estudios para determinar las orientaciones cristalográficas que producen intercaras más fiables.^(6,7,28)

Tabla 4.1: Ejemplos de procesamiento de materiales compuestos metal-cerámica

Material	Conformado	Condiciones	Uso del metal
Ni/Al/ Al_2O_3 ⁽²⁹⁾	Prensado uniaxial en caliente	Vía seca. Vacío. 640°C	Reforzamiento
Ni/ Al_2O_3 ⁽³⁰⁾	Impregnación	Vía húmeda. Calc. 873°C	Catalizador
Ni/ Al_2O_3 ⁽³¹⁾	Pasta/Gel casting	Vía acuosa. Ar. 1500°C	Reforzamiento
Ni/ Al_2O_3 ⁽³²⁾	Prensado uniaxial en caliente	Vía seca. Vacío. 600°C	Reforzamiento
Ni/ Al_2O_3 ⁽³³⁾	Prensado uniaxial	Vía húmeda. Pulso eléctrico	Reforzamiento, Ferromagnetismo
Ni/ Al_2O_3 ⁽³⁴⁾	Prensado uniaxial	Vía seca. Ar-4%H ₂ . 1453°C	Reforzamiento
Fe/ Al_2O_3 ⁽³⁵⁾	Infiltración	Vacío. 1500°C	Reforzamiento
Co/WC ⁽³⁶⁾	Sedimentación	Vía acuosa. Verde	Fiabilidad mecánica
Ni/AlOOH ⁽³⁷⁾	Infiltración de soles electrodeposición	Vía acuosa. N ₂ . 1250°C	Recubrimiento, Protección
Ni/YSZ ⁽³⁸⁾	Colaje en cinta	Vía húmeda. Aire. 1400°C Ar-4%H ₂ . 1450°C	Cátodo poroso SOFC
Ni/YSZ ⁽³⁹⁾	Deposición electrolítica	Vía húmeda	Reforzamiento
Varios ⁽⁴⁰⁾	Pirólisis	Vía húmeda. N ₂ . 400°C	Sensores, Recubrimientos
Mo/Mullita ⁽⁴¹⁾	Prensado isostático	Vía húmeda. 1650°C	Reforzamiento

2.3 MATERIALES GRADIENTE (FGM)

El término FGM (Functionally Gradient Materials) se originó en Japón, a finales de la década de los ochenta, para describir una clase de materiales en los que la composición y estructura variaban gradualmente, consiguiéndose así una gradación en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, a lo largo del mismo.⁽⁴²⁾ Aunque el concepto no era nuevo (existían ejemplos de materiales gradientes desarrollados con anterioridad, como el caso de los aceros endurecidos), el diseño de nuevos materiales en los que se pudiera tener un control microestructural para conseguir nuevas aplicaciones⁽⁴³⁾ supuso un gran reto tecnológico.

En la actualidad, el desarrollo de los materiales gradiente viene condicionado por la necesidad de mejorar y obtener nuevos materiales que sean capaces de cubrir los requerimientos demandados por las nuevas tecnologías,^(44,45) como la ingeniería espacial o la fusión nuclear. En ellas se requieren componentes cuyas funciones o características no pueden obtenerse a partir de un solo material, sino por la combinación de materiales disimilares que aporten características diversas.

Además, los materiales gradientes han cobrado también importancia en campos tales como la electrónica, la óptica o de los biomateriales, haciendo que este tipo de materiales sean motivo de celebración de congresos monográficos, y que han contribuido a la formación del “Advisory Comite of FGMs” establecido en Japón en 1995 y que, en la actualidad, cuenta con 27 miembros con representación de 8 países.⁽⁴²⁾

El mayor reto propuesto para estos materiales ha sido el desarrollo de gradientes capaces de soportar grandes diferencias de temperatura entre dos superficies. Para ello, deben cumplir que la superficie expuesta a altas temperaturas y atmósferas oxidantes tenga propiedades anticorrosivas, sea resistente al calor y actúe como aislante térmico, siendo los materiales cerámicos los más adecuados bajo estas condiciones. Por otro lado, la superficie que soporta menores temperaturas debe poseer gran resistencia mecánica y que el material que lo forma sea conductor térmico, siendo los metales idóneos bajo estas circunstancias. Además, a través del FGM se tiene que producir una relajación del estrés térmico que se

produce por la diferencia de temperatura entre ambas superficies, capaz de amortiguar las tensiones residuales que se generan, debido a que la unión directa metal-cerámica no resulta exitosa para este propósito debido a las fracturas que se generan en la fase cerámica debido la excesiva tensión creada.

2.3.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

Existe una gran variedad de métodos para obtener materiales gradientes en los que exista una fase metálica, los cuales, pueden clasificarse principalmente en dos categorías:⁽⁴⁶⁾

1. Procesos constructivos: se basan en obtener gradientes mediante el apilado selectivo de dos o más materiales de partida, pudiéndose controlar la distribución y la composición de los constituyentes del FGM.
2. Procesos basados en el transporte: donde se utilizan los fenómenos de transporte, ya sea en un fluido, por difusión de especies atómicas o por conducción de calor. Estos métodos se han utilizado para obtener gradientes funcionales en aceros.

En la *Figura 4.1* se muestra un esquema de los distintos métodos que quedan recogidos en ambos procesos, los cuales se analizan detalladamente a continuación.

2.3.1.1 PROCESOS CONSTRUCTIVOS

En este caso, los materiales gradiente se construyen capa a capa, basándose en una distribución apropiada de los distintos constituyentes que lo componen. Esta distribución tan meticulosa produce, en muchos casos, que los procesos sean excesivamente caros.

Dentro de los procesos constructivos encontramos tres vías de obtención:

- Densificación de polvos

- Recubrimientos
- Laminación

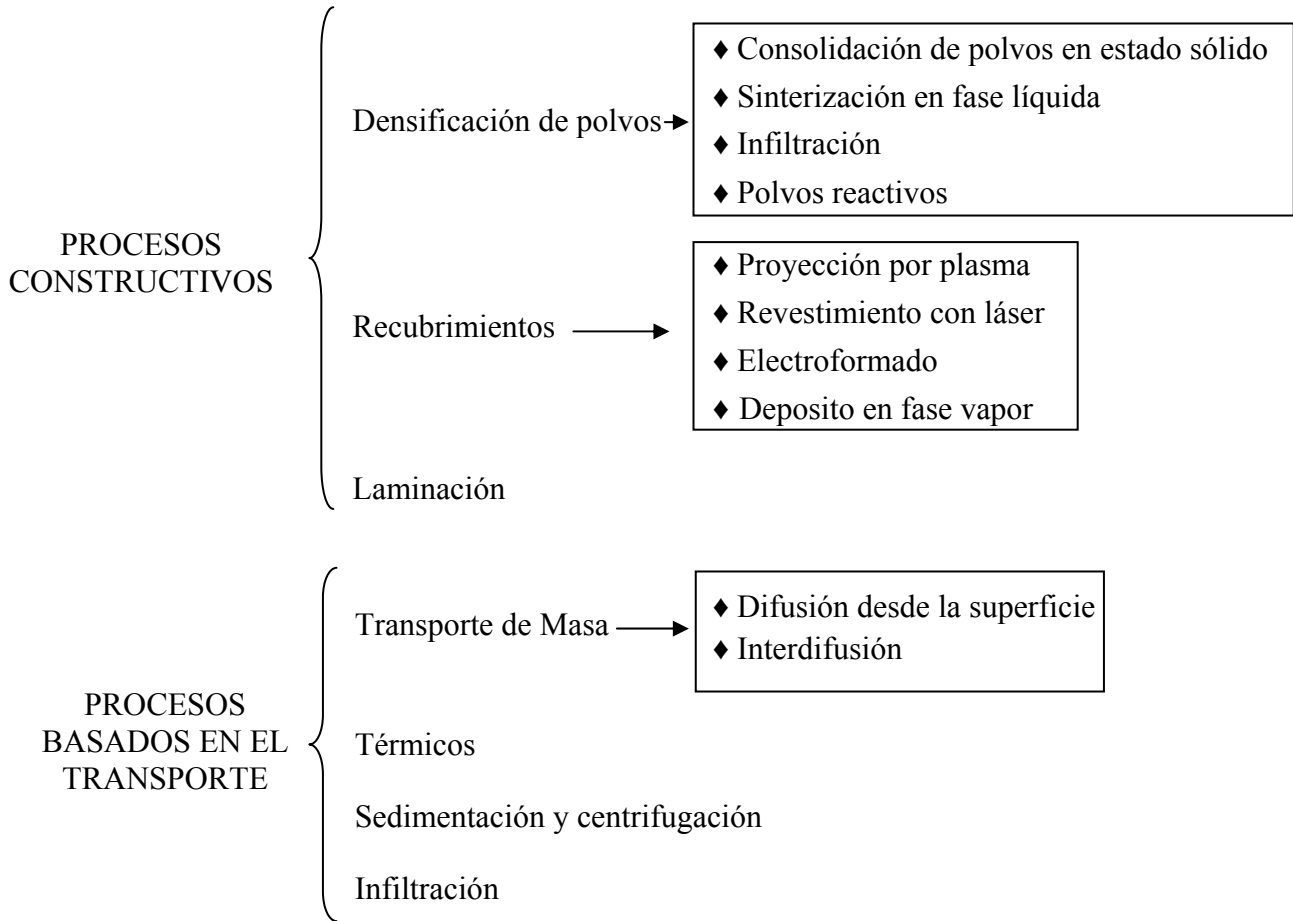


Figura 4.1: Clasificación de los distintos métodos para la obtención de FGM.

2.3.1.1.1 Densificación de polvos

Encuadrados en este apartado encontramos:

A-Consolidación de polvos en estado sólido

Este es el método más utilizado para obtener FGM de tipo metal-cerámica. Consiste en un apilamiento de capas en las que se varía la concentración de los constituyentes, generándose un gradiente de composición unidireccional. Para ello, se

pueden utilizar distintas técnicas, que varían desde el empaquetado manual de capas discretas, hasta sistemas de alta automatización adaptados para conseguir distintas geometrías en función de la aplicación del material.

Aunque existen distintos métodos para la obtención de las diversas capas que forman el FGM, las más utilizadas son:

- Obtención de cermets mediante el prensado de polvos.
- Colaje en cinta de suspensiones, donde se crean láminas finas de espesor variable entre 100 y 1500 μm tras el secado de los aditivos orgánicos
- Proyección de suspensiones, método escogido para la realización de este trabajo.

Una vez que obtenido el FGM en verde, el prensado en caliente, el prensado isostático en caliente o la sinterización sin presión son las técnicas más utilizadas para su densificación,⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾ siendo este el paso donde reside la mayor complicación debido a que las temperaturas de densificación de los metales y las cerámicas son muy distintas. Las cerámicas covalentes no oxídicas, como el SiC o el Si_3N_4 , se suelen desechar debido a sus elevadas temperaturas de sinterización. Los compuestos oxídicos, que contienen un elevado contenido de enlace iónico, poseen temperaturas de sinterización menores, siendo por lo tanto mejores candidatos.

B-Sinterización en fase líquida.

En este proceso, los polvos previamente compactados se calientan a una temperatura lo suficientemente alta como para que aparezca una fase líquida, siendo un proceso atractivo, ya que se consiguen cinéticas de densificación mucho más rápidas que en caso anterior. Esta técnica, se ha utilizado principalmente para obtener cermets de WC.⁽⁴⁶⁾

C-Infiltración.

Es una ruta diferente para la obtención de FGMs en fase líquida-sólida. En primer lugar, se genera un gradiente de porosidad con el material más refractario al que se añade el fundido del menos refractario. La principal desventaja de este método frente a la sinterización en fase líquida se encuentra en que no debe existir solubilidad entre ambos materiales. Además, la red porosa generada con el material refractario debe ser capaz de soportar su propio peso, antes de la infiltración, y no mostrar excesiva deformación después de la misma.

Como puede observarse en la *Figura 4.1* y dependiendo del procesamiento utilizado, la infiltración puede ser constructiva, si el porcentaje de porosidad de la fase refractaria se crea de forma controlada en las distintas capas que forman el FGM, o basada en el transporte, si la porosidad se genera usando un fenómeno de este tipo. La infiltración, como proceso constructivo, se ha utilizado principalmente en la obtención de distintos componentes para cámaras de combustión.⁽⁵⁰⁾

D-Procesos con Polvos Reactivos.

Los procesos de combustión son aquellos en los que dos o más especies reaccionan exotérmicamente, generando calor suficiente como para mantener la reacción. Debido a que en este proceso se puede variar la distribución de los reactivos, este método se puede aplicar para la obtención de FGMs, utilizando un amplio rango de materiales refractarios y composites.⁽⁵¹⁻⁵³⁾

Existen distintos tipos de procesos de combustión, entre los que se encuentra la sinterización reactiva (o proceso de autoignición) y la síntesis autopropagada a altas temperaturas (SHS). En la sinterización reactiva, los polvos se calientan uniformemente hasta que se alcanza la temperatura suficiente para que tenga lugar la reacción de sinterización. Como la temperatura aplicada se hace de manera uniforme, el polvo es capaz de reaccionar en todo su volumen.⁽⁵³⁾ Sin embargo, en la SHS, la reacción se produce en un punto determinado de la muestra y se propaga a continuación a través de la misma.

Generalmente, los reactivos se encuentran en fase sólida (al menos inicialmente), pero existe una variante en la que una de las especies de reacción se encuentra en fase gaseosa, el cual se transporta a través de la muestra hasta el frente de reacción.⁽⁵⁴⁾

Las reacciones que tienen lugar en estas síntesis por combustión, son generalmente muy exotérmicas, por lo que suelen ir acompañadas de la formación de una fase líquida, que ayuda a la densificación. Esta fase permanece poco tiempo, ya que los ciclos de calentamiento y enfriamientos suelen ser muy rápidos en este tipo de procesos.

Uno de los principales inconvenientes que presenta esta técnica reside en el hecho de que los materiales obtenidos por esta vía pueden presentar una porosidad elevada, ya sea por la formación de una fase gaseosa o porque no se consiga una sinterización completa debido a que la formación de la fase líquida no sea homogénea en toda la muestra. Por este motivo, esta técnica suele aplicarse combinada con otros métodos de sinterización, principalmente el prensado en caliente.⁽⁵⁵⁾ Otro factor a tener en cuenta es el control de la temperatura de combustión, ya que debe de ser lo suficientemente elevada para producir la densificación del material más refractario, pero sin que cause la evaporación de alguna fase presente en el material gradiente.

2.3.1.1.2 Procesos de Recubrimiento

En muchas aplicaciones, los materiales gradientes se han utilizado como transición entre un componente sinterizado y un recubrimiento externo, que lo protege de arduas condiciones de temperatura, corrosión y/o erosión. De este modo, se proyectan capas de distinta composición sobre el material sinterizado, utilizando para ello diversos tipos de técnicas. Los procesos de recubrimiento se han estudiado activamente, aunque su aplicación para la obtención de FGM se ha visto afectada por el elevado coste que representan algunas de estas técnicas, así como por la excesiva porosidad residual que puede aparecer en las estructuras creadas. Dentro de los procesos de recubrimiento se pueden enumerar:

A-Proyección por plasma.

Mediante esta técnica, se consigue proyectar polvos de tamaño de partícula de $\leq 100 \mu\text{m}$, utilizando una llama que los acelera y calienta rápidamente. Debido a la elevada energía que se confiere a las partículas, éstas funden, siendo uno de los requerimientos de este proceso la obtención de una llama adecuada que no descomponga los materiales a proyectar. La proyección por plasma resulta por lo tanto, un método atractivo para la obtención de FGMs, ya que puede fundir simultáneamente fases altamente refractarias y metales.^(56,57)

La primera dificultad que presenta el proceso de proyección por plasma de composites, y por tanto la obtención de materiales gradientes, reside en el hecho de optimizar las variables implicadas en el proceso cuando los materiales empleados difieren sustancialmente en propiedades (tales como la distancia de proyección entre el sustrato y la pistola, la mezcla del gas utilizado, la intensidad del arco de voltaje, etc.) ya que la elección de las mismas va en función de las características de los polvos implicados en el proceso. Para solventar este problema, se puede utilizar una pistola de plasma con dos boquillas, ya que al separar ambos polvos se pueden optimizar las condiciones en función de cada constituyente.⁽⁵⁸⁾

B-Revestimiento metálico con láser.

Si se coloca una cantidad dada de un material sobre un sustrato, y ambos se funden mediante la utilización de un láser, se produce un recubrimiento sobre dicho sustrato por la formación de una aleación de ambos materiales. Repitiendo esta operación sobre el mismo sustrato se puede obtener un material gradiente, cuyas características vendrán dadas por el control del número y espesor de las capas iniciales del material que se coloca sobre el sustrato, de la profundidad de la zona fundida y del poder del láser utilizado.^(59,60) Los mayores inconvenientes que presenta esta técnica residen en la obtención de capas con elevada porosidad y en muchos casos, se produce la deslaminación de las mismas.

C-Procesos de electroformado

La electrodeposición se ha utilizado como método para obtener materiales gradientes tanto del tipo metal-metal como metal-cerámica. La obtención de recubrimientos metálicos reforzados con partículas cerámicas se lleva a cabo adicionando estas partículas a una solución electrolítica, las cuales se insertan en la capa metálica durante su crecimiento por electrodeposición. Para obtener fases graduales continuas por este método se pueden variar tanto la densidad de la corriente en función del tiempo como la fracción de volumen de las partículas en suspensión.^(61- 64)

D-Deposito en fase vapor

Aunque esta técnica se utilizó principalmente para la obtención de recubrimientos tipo cerámica-cerámica, con el paso del tiempo se ha convertido en otro método para la obtención de materiales gradientes del tipo metal-cerámica. Como se describió en el apartado 1.3.2 del capítulo 1, la formación de depósitos en fase de vapor puede ser física (PVD) o química (CVD), siendo la principal ventaja de este método la posibilidad de obtener capas muy delgadas.^(65- 67)

2.3.1.1.3 Procesos de Laminación

El proceso de laminación consiste en el apilado de capas densificadas, las cuales, mediante difusión, se unen para generar una estructura gradiente.^(46,68) En esta técnica, se puede controlar el número de capas a lo largo de la estructura, así como la concentración de las distintas especies dentro de las mismas y su espesor.

2.3.1.2 PROCESOS DE TRANSPORTE

Estos procesos se basan en el flujo de un fluido, la difusión de especies atómicas o la conducción de calor, para generar gradientes locales en la microestructura y/o composición. Entre ellos se encuentra: el transporte de masa, procesos térmicos, separación mediante centrifugado y sedimentación, e infiltración.

2.3.1.2.1 Transporte de masa

Los ejemplos más representativos son:

A-Difusión desde la superficie: Nitruración y carburización de aceros

En los aceros, la mayoría de los procesos de endurecimiento de superficies mediante el transporte de masa, están basados en la difusión de átomos intersticiales de carbono y nitrógeno.⁽⁶⁹⁾ Las constantes de difusión de estos átomos son lo suficientemente altas como para crear capas macroscópicas después de un determinado tiempo de exposición en ambientes que contengan estos elementos. Además, tanto el carbono como el nitrógeno pueden sustituirse por distinto tipo de compuestos, ya sean gases, como por ejemplo metano, propano o amoníaco, o compuestos sólidos. La temperatura a aplicar dependerá del tipo de acero, siendo de alrededor de 900 °C para los austeníticos y de 500 a 590 °C para los ferríticos.

Por otro lado, el nitrógeno puede introducirse en los distintos tipos de aceros mediante la utilización de iones de alta energía, los cuales son conducidos hacia el sustrato bajo condiciones de alto vacío. En este caso, la difusión de las especies implantadas es mínima, generándose defectos significativos que conducen a un aumento de la dureza en la superficie de los mismos.⁽⁴⁶⁾

B-Interdifusión

Mediante el transporte de masa, se pueden generar composiciones graduales entre dos fases que tengan cierta solubilidad entre sí. Cuando dos superaleaciones se unen mediante difusión, se pueden generar un FGM en la intercara de unión debido a la interdifusión de las distintas especies que lo forman.⁽⁷⁰⁾ También, en procesos de unión mediante sinterización por combustión, se pueden obtener capas de transición gradual por interdifusión, conducidas principalmente por las elevadas temperaturas que se generan en el proceso.⁽⁷¹⁾

2.3.1.2.2 Procesos térmicos

La rápida difusión de calor a través de un material puede utilizarse para generar materiales gradientes si el tratamiento térmico es capaz de producir un cambio gradual en las propiedades o variar la microestructura a través del mismo.

Esta técnica se aplica principalmente en el campo del acero, debido a la fuerte dependencia que presentan sus propiedades con la temperatura. Mediante ciclos de calentamiento y enfriado rápido localizado, se produce el endurecimiento de los mismos, siendo los principales métodos utilizados el endurecimiento con llama, el endurecimiento por inducción y el endurecimiento con láser.⁽⁷²⁾

2.3.1.2.3 Sedimentación y centrifugación

Uno de los requisitos para la obtención de materiales gradientes a través de esta técnica radica en que, la velocidad de migración de partículas sólidas a través del líquido, debe ser lo suficientemente elevada para generar un gradiente de concentración en una fracción de volumen determinada. Dentro de esta técnica, el proceso más utilizado consiste en la preparación de una suspensión de partículas en un líquido, seguido de la separación de ambas fases mediante el efecto de la gravedad o centrifugado.⁽⁷³⁾

Con el fin de optimizar los FGM obtenidos por esta vía, se han publicado diversos trabajos centrados en el estudio de las diversas variables que afectan al proceso,⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾ ya que en algunos casos, se ha observado la formación de zonas separadas debido a la tendencia a la segregación que presentan los polvos, siendo, esta causa, una de las principales limitaciones de este método.

2.3.1.2.4 Infiltración

La infiltración, basada en procesos de transporte, es otra vía para obtener FGMs mediante la preparación de un preformado con porosidad gradual. Para obtener gradientes cerámicos por esta técnica se suelen seguir los siguientes pasos: disolución anódica escalonada de una espuma de carbón, infiltración de una suspensión cerámica,

sinterización del material cerámico, eliminación de la espuma de carbón e infiltración. En este proceso, la formación de la estructura gradiente viene gobernada por la distribución del potencial eléctrico durante el primer paso.^(46,77)

2.3.2 GRADIENTES ZrO_2/Ni

La técnica más utilizada para la obtención de materiales gradientes de óxido de circonio y níquel (o aleaciones) ha sido la consolidación de polvos en estado sólido, ya sea mediante laminación⁽⁷⁸⁾ o aplicando el método pulvimetalúrgico^(47-49,79-81) (P/M). Por este motivo, la obtención de FGMs de Ni/ZrO_2 mediante aerografía de suspensiones es novedosa, así como su utilización para unir piezas densas.

3. OXIDO DE CIRCONIO

El óxido de circonio es un material cerámico que, debido a su refractariedad y a su naturaleza relativamente inerte a muchos medios hostiles (ácidos o básicos), ha sido ampliamente utilizado en campos muy diversos,⁽³⁾ tales como la metalurgia o la ingeniería química.

La circona presenta tres estructuras polimórficas bien definidas, monoclinica, tetragonal y cúbica, aunque también se ha conseguido obtener una fase ortorrómbica a altas presiones.⁽⁸²⁾ Los datos cristalográficos y las propiedades físicas más relevantes se recogen en la *Tabla 4.2*.

Durante el enfriamiento, la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica conlleva un aumento de volumen del 3 al 5%.⁽⁸³⁾ Esta transformación es de tipo martensítico,⁽⁸⁴⁾ ya que las dos fases implicadas son de características muy similares y solo hace falta un movimiento mínimo de las especies químicas para que se produzca la transformación. Dicha transformación, es la misma que sufren los aceros cuando se encuentran en el campo austenítico siendo, por lo tanto, de tipo desplazativo y ocurriendo sin la difusión de especies.⁽⁸⁵⁾ Debido a esto, la fabricación de piezas de gran tamaño de circona pura no es posible debido a la fractura espontánea del material desde la

temperatura de sinterización, siendo necesarios aditivos como el CaO, MgO, Y₂O₃ y CeO₂ para la estabilización y obtención de circona en fase tetragonal o cúbica a temperatura ambiente. Estos óxidos denominados “estabilizantes” forman solución sólida con la matriz y evitan su transformación durante el enfriamiento.⁽⁸⁶⁾

Tabla 4.2: Datos cristalográficos y propiedades físicas de la circona⁽⁸⁷⁾

Polimorfismo (K)	Monoclínica a tetragonal	1273-1473	
	Tetragonal a cúbica	2643	
	Cúbica a líquido	2953	
Datos Cristalográficos	Monoclínica <i>m-ZrO₂</i>	a	5,1454 Å
		b	5,2075 Å
		c	5,3107 Å
		β	99° 14'
		Grupo Espacial	P2 ₁ /c
	Tetragonal <i>t-ZrO₂</i>	a	3,64 Å
		c	5,27 Å
		Grupo Espacial	P4 ₂ /nmc
	Cúbica <i>c-ZrO₂</i>	a	5,065 Å
		Grupo Espacial	Fm3m
Densidad (g/cm³)	Monoclínica	5,68	
	Tetragonal	6,10	
Coeficiente de expansión térmico (10 ⁻⁶ /K)	Monoclínica	7	
	Tetragonal	12	
Calor de formación (KJ/mol)	-1096,73		
Temperatura de ebullición (K)	4548		
Conductividad Térmica c-ZrO ₂ (W/m.K)	<i>a 100 °C</i>	1,675	
	<i>a 1300 °C</i>	2,094	
Índice de refracción	2,15		

Dependiendo de la concentración y tipo de estabilizantes podemos encontrar tres tipos de materiales de circonia:

- **FSZ** o circonia totalmente estabilizada. Presenta una estructura cúbica tipo fluorita, siendo estable a temperatura ambiente e inalterable bajo extremas condiciones externas como ciclos térmicos, diferentes atmósferas, radiaciones, etc.

- **PSZ** o circonia parcialmente estabilizada. Se logra añadiendo una menor cantidad de estabilizante que el que sería necesario para conseguir la total formación de microestructura cúbica. Así, en una microestructura estabilizada parcialmente, sólo una proporción de cristales está en la forma cúbica estable, junto con precipitados de tetragonal. Estos materiales dan lugar a cuerpos densos y poseen un mejor comportamiento que los FSZ frente a la fractura y/o resistencia al choque térmico.⁽⁸⁸⁾

- **TZP** o circonia tetragonal policristalina. Este tipo de material fue preparado originariamente para evitar la transformación t-m, y todos los cristales que la forman mantienen un tamaño por debajo del crítico estimado para que no ocurra esta transformación. Así estos materiales presentan módulos de rotura superiores a los encontrados en materiales de PSZ. La gran mayoría de los materiales de TZP se encuentran en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , siendo la composición con 3 mol.% Y_2O_3 la escogida en este trabajo.

4. UNIONES ZrO_2 /Ni LÁMINA

Para observar como interacciona el óxido de circonio con el níquel, se realizaron, en primer lugar, pruebas de unión utilizando láminas de níquel, en las que se variaron la presión mecánica y la temperatura. A continuación, se describen las características de los materiales empleados, los ensayos de unión realizados y los resultados obtenidos.

4.1 MATERIALES DE PARTIDA

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE CIRCONIO

Se realizaron ensayos de DRX, tanto en los polvos de partida como en las muestras sinterizadas. En los difractogramas recogidos en la *Figura 4.2*, puede observarse que los polvos iniciales presentan un pequeño porcentaje de m-ZrO₂, fase que no se encuentra presente en las muestras densificadas formadas exclusivamente por t-ZrO₂ (Apartado 1.1.2 del Capítulo 2).

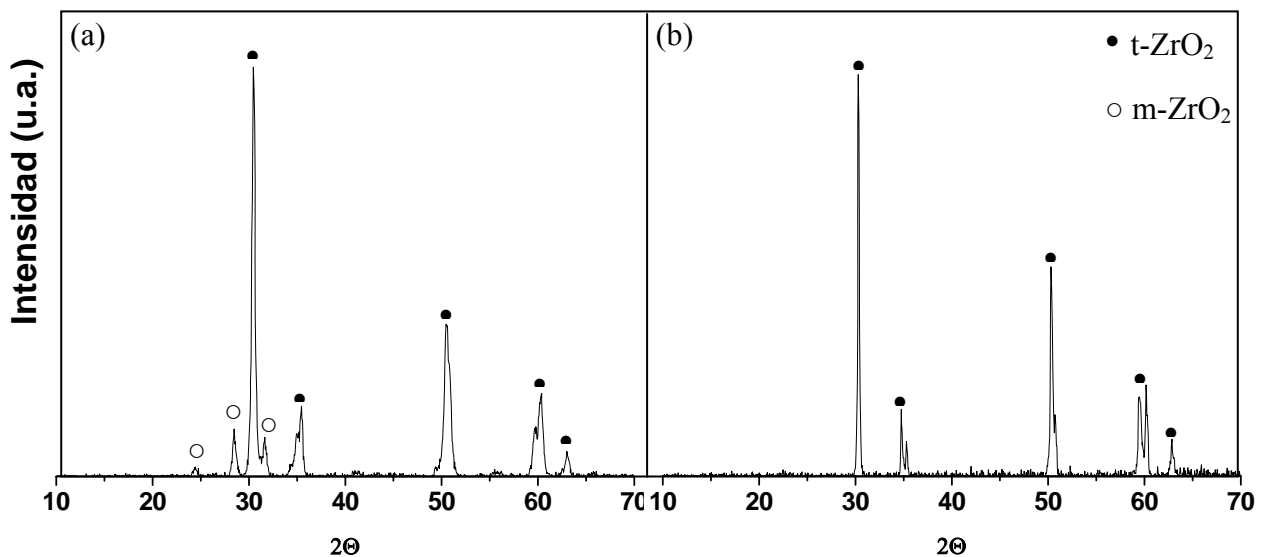


Figura 4.2: Difractogramas de: (a) Polvos de 3Y-ZrO₂ utilizados para la obtención de las piezas de circona y formación de los materiales gradientes, (b) Piezas de t-ZrO₂ sinterizadas

En la *Figura 4.3* se recoge la microestructura (MEB) típica del material sinterizado, donde puede observarse el aspecto homogéneo que presenta con granos equiaxiales de tamaño submicrónico.

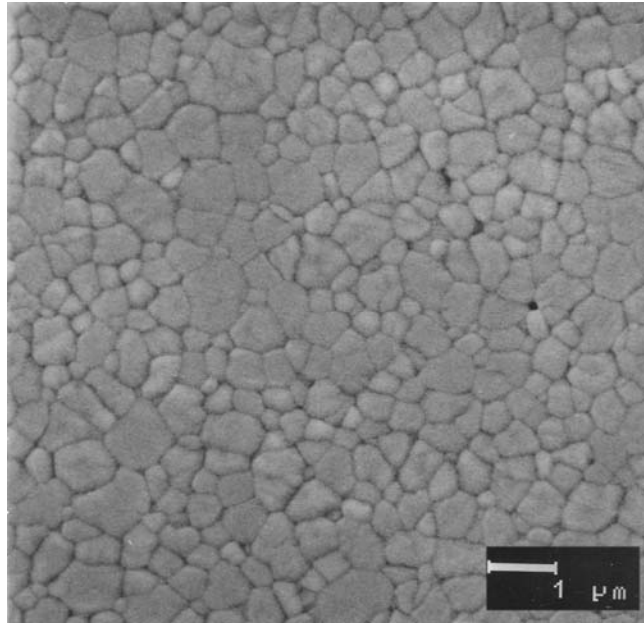


Figura 4.3: Microestructura (MEB) de las muestras de circonita procesadas

4.1.2 NÍQUEL

Para la realización de las uniones entre muestras de circonita, se han utilizado láminas del 99,98% de pureza y de 50 μm de espesor (Goodfellow, Cambridge Limited, UK). Las características de las mismas, según el fabricante, se muestran en la *Tabla 4.3*.

El aspecto de la microestructura se muestra en la *Figura 4.4*. Los granos tienen un tamaño superior a 50 μm y están algo elongados, indicando la dirección de laminación.

4.2 ENSAYOS DE UNIÓN

Los ensayos de unión se llevaron a cabo a temperaturas de unión de 1050 y 1150 $^{\circ}\text{C}$, durante 60 minutos, en el horno de alto vacío a una presión parcial de 5×10^{-4} Pa. La presión mecánica aplicada para asegurar un buen contacto fue de 2,5 MPa. Alternativamente, algunas uniones se realizaron a una presión uniaxial de 20 MPa, utilizando en este caso un horno de prensado en caliente, con un vacío intermedio (1 Pa). El ciclo térmico aplicado se muestra en la *Figura 4.5*.

Tabla 4.3: Características de las láminas de Ni

	Ni
Densidad (g.cm^{-3})	8,9
Temperatura fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1453
Calor específico a 25°C ($\text{J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$)	444
Coefficiente de Expansión Térmica de $0\text{-}100^{\circ}\text{C}$ (10^{-6} K^{-1})	13,3
Conductividad Térmica de $0\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	90,9
Principales Impurezas (ppm): Fe (10), Cu (10) Mn (10), Mg (10), S (10), Ti(10), Cu (8), Cr (8), Si (8), C (7)	



Figura 4.4: Microestructura de la lámina de níquel, atacada 10 segundos con el reactivo de Marble

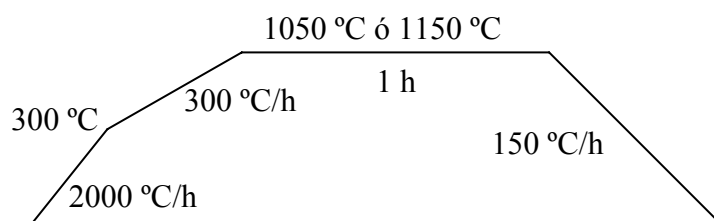


Figura 4.5: Ciclo térmico llevado a cabo en el proceso de unión $\text{ZrO}_2/\text{Ni lámina}/\text{ZrO}_2$.

Las muestras de circona se cortaron, utilizando discos y muelas recubiertas de diamante, a las dimensiones de 9 mm x 9 mm x 4 mm, acomodando entre ellas la lámina de níquel como se muestra en la *Figura 4.6*. Tanto las láminas de níquel como las piezas de circona se limpiaron minuciosamente para evitar contaminaciones superficiales, siguiendo el mismo proceso que se llevó a cabo con las uniones de nitruro de silicio, recogido en el apartado 5.2 del capítulo 3.

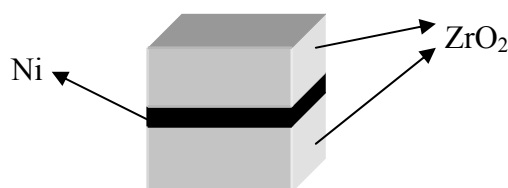


Figura 4.6: Esquema de unión, donde la lámina de níquel se encuentra entre las muestras de óxido de circonio

4.3 CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES EN LAS INTERCARAS ZrO_2/Ni

Para la caracterización de las interfaces formadas, se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de RX

4.3.1 MEB

Las muestras se cortaron transversalmente a las intercaras de unión y se pulieron siguiendo el método ya descrito anteriormente (sección 2.2 del capítulo 2). En la *Figura 4.7* se recogen las micrografías de las uniones obtenidas a las temperaturas de 1050 ° y 1150 °C, en alto vacío. A la temperatura inferior no se observa unión y, a la más alta, sólo hay continuidad en una de las intercaras. Paralelamente, los ensayos realizados a mayor presión (*Figura 4.8*) y en vacío intermedio, muestran que existe unión a ambas temperaturas.

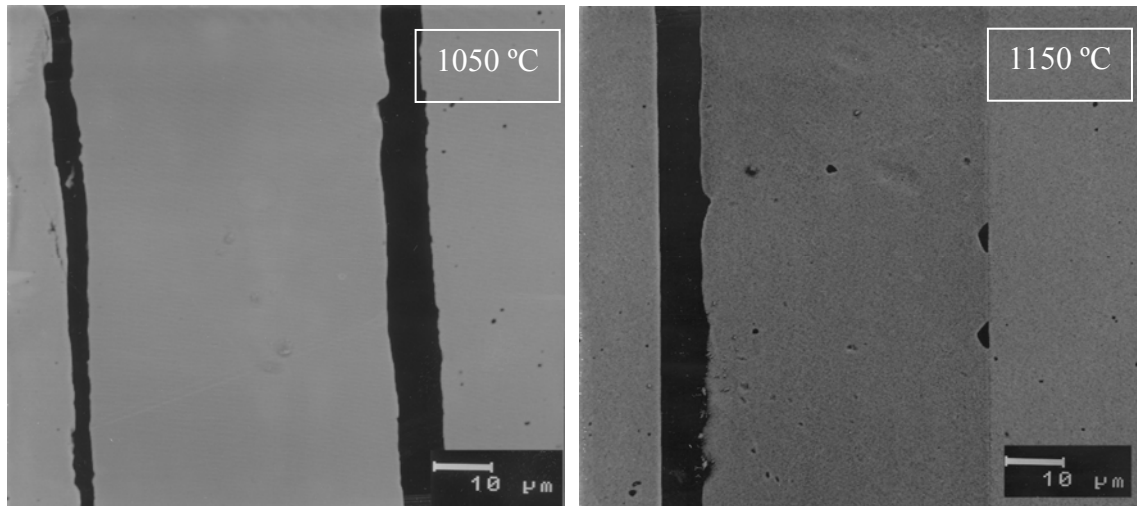


Figura 4.7: Micrografías obtenidas mediante microscopía de barrido de las uniones obtenidas a 1050 y 1150 °C en el horno de alto vacío.

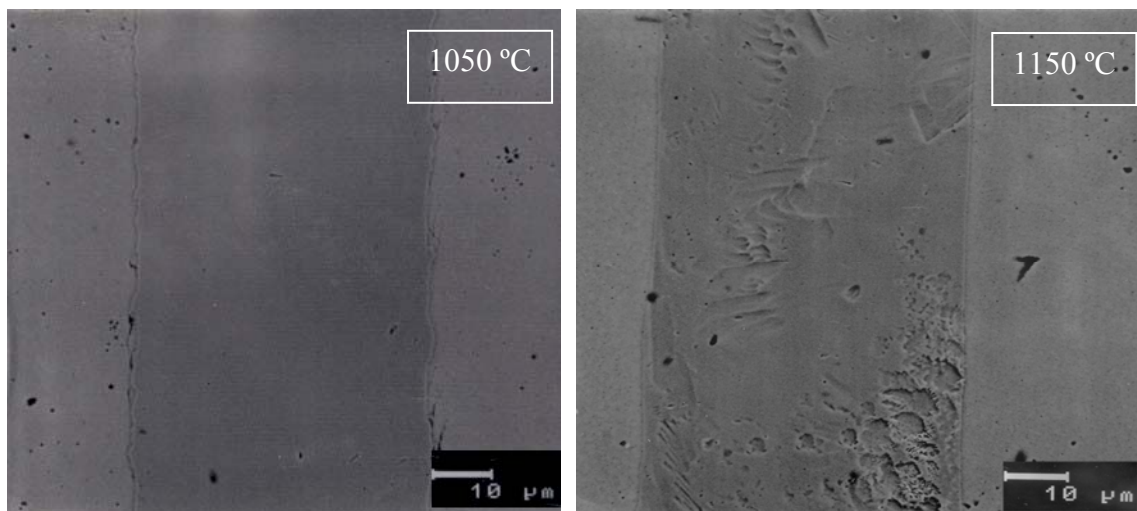


Figura 4.8: Micrografías obtenidas mediante microscopía de barrido de las uniones obtenidas a 1050 y 1150 °C en el horno de prensado en caliente.

La presión parece que juega un papel primordial, como se puede observar en la *Figura 4.7*, ya que no se consigue continuidad interfacial en las uniones a baja presión. En efecto, a 1050 °C se observan zonas no unidas y únicamente se consigue que al menos una de las intercaras $\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ permanezca unida aumentando la temperatura. La intercara que permanece unida a $T = 1150\text{ °C}$ es la que está más próxima al pistón de carga, es decir, la que recibe directamente la carga transmitida. Al aumentar la presión (*Figura 4.8*), no se

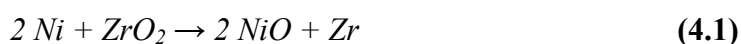
observan diferencias aparentes en las intercaras de las muestras unidas a 1050 °C y 1150 °C, salvo por el mayor número de dislocaciones en la lámina unida a la temperatura más elevada. Aunque algunos autores⁽¹⁶⁾ han observado la formación de óxido de níquel como producto de reacción, la observación mediante MEB no evidenció ninguna reacción interfacial.

4.3.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Para corroborar que no se hubieran formado fases nuevas en las intercaras de unión, se realizaron ensayos de difracción de RX a ángulo rasante, tanto sobre la cara de níquel como de la circona, siguiendo el mismo procedimiento que se llevó a cabo con las uniones de nitruro de silicio. De los distintos ensayos de unión obtenidos, se escogieron los de mayor temperatura de unión. Los difractogramas se realizaron sobre las superficies de rotura obtenidas tras los ensayos de resistencia mecánica, que se detallan en el apartado 4.3.3.

Como puede observarse en las *Figura 4.9* y *Figura 4.10* no se observa la formación de especies de reacción, apareciendo en estos difractogramas exclusivamente picos característicos de la fase tetragonal de la ZrO₂ y de níquel. En el DRX de la cara de Ni también se observan picos de t-ZrO₂, probablemente ocasionados porque el haz incide sobre el borde de la muestra.

Si consideramos la posible reacción de formación de óxido de níquel:



y utilizando el programa de cálculo termodinámico Outokumpu HSC Chemistry (Versión 1.10)⁽⁸⁹⁾, se puede calcular la energía libre de Gibbs de esta reacción, que no resultaría espontánea bajo las condiciones de ensayo ($AG^{1050^\circ C} = 143,88$ Kcal/mol y $AG^{1150^\circ C} = 143,502$ Kcal/mol). Qin y colaboradores,⁽⁵⁾ utilizando láminas de níquel pre-oxidadas y aplicando condiciones experimentales similares, de temperatura, tiempo de unión y vacío, y una presión de unión de 10 MPa, encontraron que la capa de NiO adyacente a la circona

se reducía a Ni. En todas las muestras, tanto las que se unieron en el horno de alto vacío como en el horno de prensado en caliente, se observa un oscurecimiento de la circona en contacto con las láminas, indicando una cierta reducción del óxido de circonio,⁽⁹⁰⁻⁹²⁾ si bien no llega a formarse capa de NiO. Vegter y colaboradores,⁽²⁰⁾ utilizando láminas de níquel para unir circona a níquel, tampoco encontraron la formación de óxido de níquel en la interfaz ZrO_2 -Ni, ni difusión entre ambas especies.

Puede inferirse, de todo lo anterior, que la unión formada a 1150 °C y alta presión es fundamentalmente un anclaje mecánico, favorecido por la deformación local del Ni en los contactos, ya que no existe ni reacción ni difusión de especies.

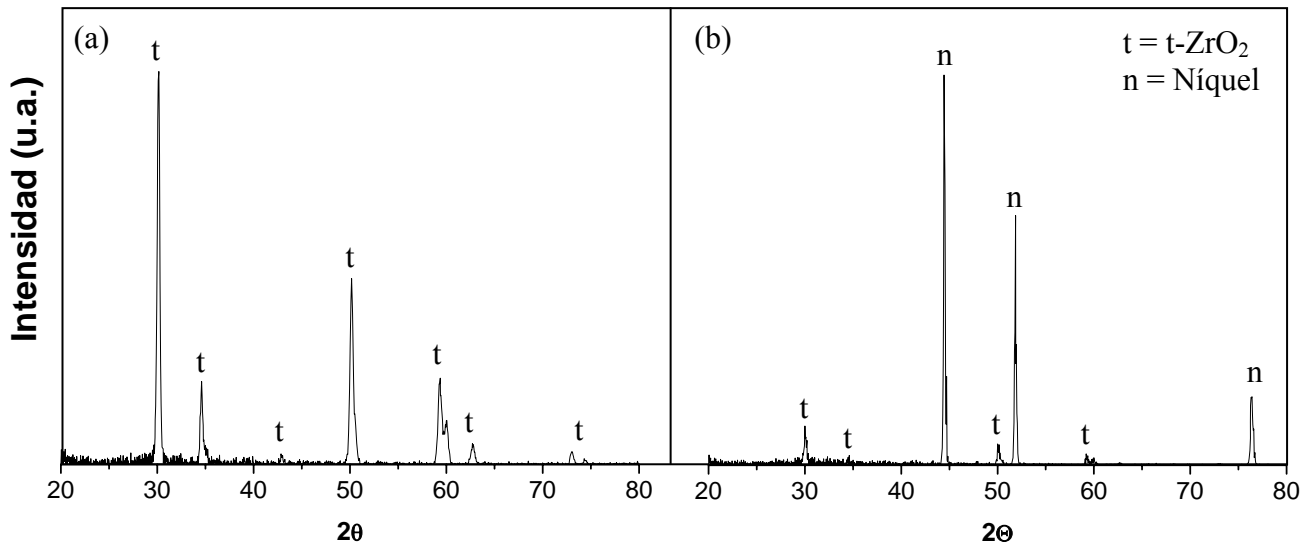


Figura 4.9: Espectros de rayos X obtenidos en condiciones de ángulo de incidencia rasante en uniones llevadas a cabo a 1150 °C en el horno de prensado en caliente: (a) sobre la cara de circona en contacto con la lámina, (b) sobre la lámina de níquel.

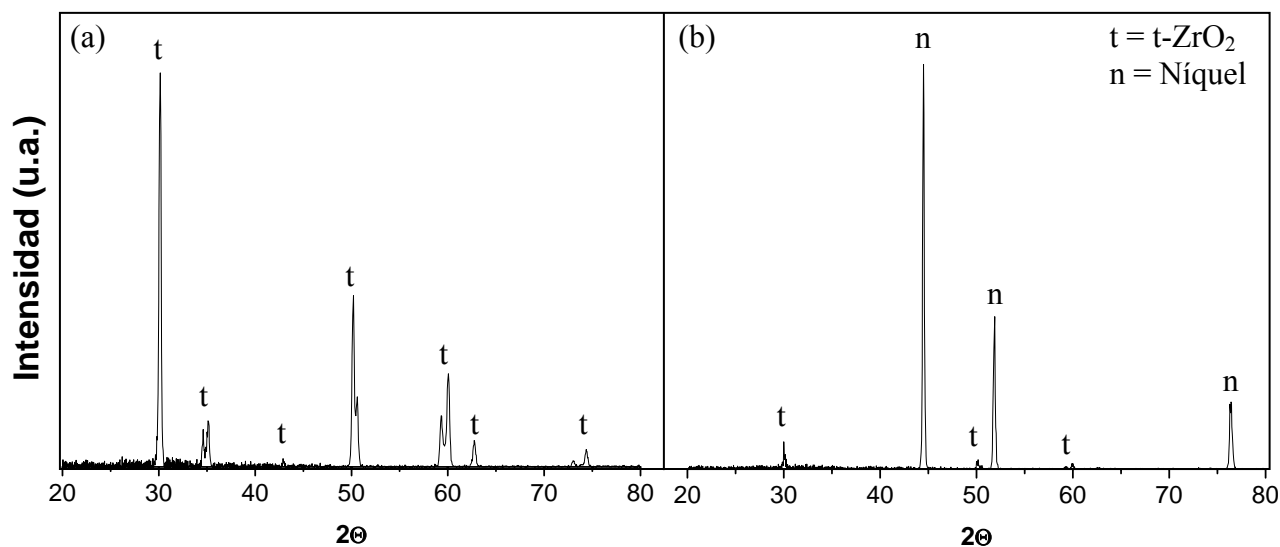


Figura 4.10: Espectros de rayos X obtenidos en condiciones de ángulo de incidencia rasante en uniones llevadas a cabo a 1150 °C en el horno de alto vacío: (a) sobre la cara de circona en contacto con la lámina, (b) sobre la lámina de níquel.

4.3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para evaluar la resistencia mecánica de estas uniones se realizaron ensayos de cizalla, aplicando carga hasta la ruptura. Se han aplicado las mismas condiciones de ensayo utilizadas para las uniones de nitruro de silicio (célula estática de carga de 500 Kg y velocidad del puente de carga de 0,5 mm/min).

Debido a que las uniones realizadas en el horno de alto vacío no presentan buena unión entre ambas intercaras, los ensayos se han realizado solamente en las uniones llevadas a cabo con el horno de prensado en caliente. Se utilizaron al menos cinco muestras para cada temperatura de unión, y la resistencia se calculó utilizando la ecuación (2.12).

Mientras que las todas las muestras unidas a 1050 °C rompen por la intercara, las realizadas a 1150 °C rompen por la cerámica, en la zona adyacente a las esquinas, debido a las altas tensiones a tracción que se acumulan en la cerámica en esta zona.⁽⁹³⁾ Los valores obtenidos se representan en la *Figura 4.11*.

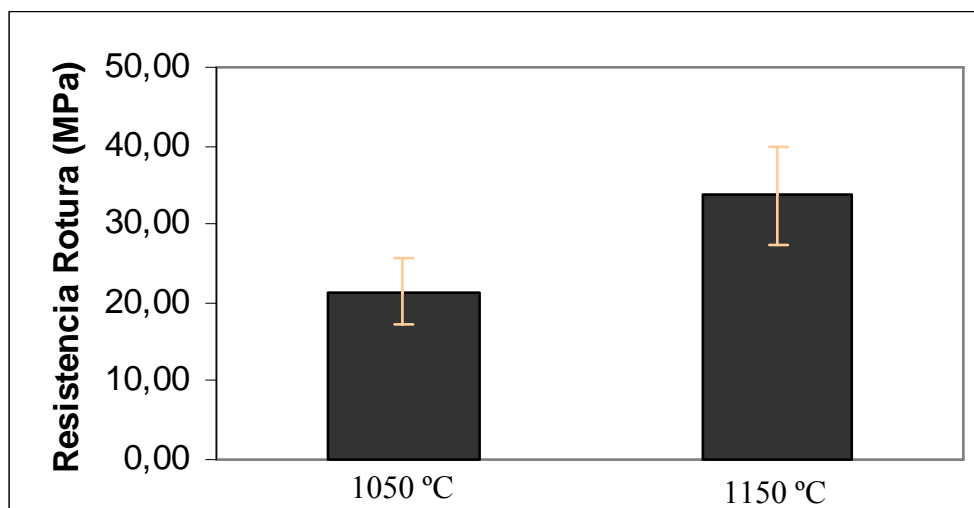


Figura 4.11: Representación de los valores de resistencia mecánica obtenidos para las uniones de circona utilizando láminas de níquel a 1050 y 1150 °C.

La resistencia interfacial es un 50% superior para las uniones a 1150 °C, aunque las resistencias son moderadas en ambas condiciones. Estos valores son inferiores a los que presentan las uniones de nitruro de silicio utilizando láminas de níquel (41-80 MPa).⁽⁹⁴⁾ Aunque las tensiones residuales que se generan en las uniones ZrO_2/Ni sean menores que en las de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$, ya que poseen coeficientes de expansión térmico más próximos entre sí (Ni : $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ZrO_2 : $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Si_3N_4 : $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), las resistencias que presentan estas uniones son inferiores debido a que no se observa reacción ni difusión a través de la lámina de níquel, como ocurre en el caso del nitruro de silicio, en las que se produce difusión de Si a lo largo de la lámina proveniente de la descomposición de la cerámica en la intercara.⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾ Dado que no se han encontrado indicios de reacción en la intercara ZrO_2/Ni y como, por otra parte, la temperatura y presión aumentan la resistencia mecánica, se puede deducir que esta unión es puramente mecánica. Esto estaría de acuerdo con estudios previos que muestran la baja afinidad entre ambos materiales, y con una baja mojabilidad incluso a temperaturas próximas a las de fusión del Ni.⁽¹³⁾

5. UNIONES MEDIANTE AEROGRAFÍA DE SUSPENSIONES DE POLVOS

Como quedó recogido en la introducción, el diseño de materiales compuestos con una composición gradual de los componentes que lo forman, es una buena técnica para conseguir la reducción de tensiones residuales entre los componentes finales cuando éstos poseen diferentes coeficientes de expansión térmico.

En este apartado se estudia el comportamiento de uniones de composición gradual de zircona-níquel, obtenidos mediante proyección de suspensiones con un aerógrafo. Como paso previo, y con el fin de optimizar dicho proceso, se realizó un completo análisis de las diferentes suspensiones de polvos, con objeto de conseguir condiciones adecuadas para la proyección.

5.1 MATERIALES DE PARTIDA

Los polvos de zircona utilizados para las suspensiones han sido los mismos que se utilizaron para procesar la zircona densa, y cuyas características quedaron recogidas en la *Tabla 2.2*.

En cuanto al níquel, se han utilizado polvos denominados Inco 110 y 210 (Inco Limited, Canadá). Estos presentan un tamaño de partícula inferior a 2 μm , y, como se puede observar en las micrografías recogidas en la *Figura 4.12*, poseen diferente morfología. Los polvos Inco 110 presentan un aspecto granular, mientras que los polvos Inco 210 presentan una morfología filamentosa, poseyendo un tamaño de partícula inferior a los anteriores. El contenido de oxígeno de estos últimos es superior al que presentan los polvos Inco 110. En la *Tabla 4.4* se recogen las características de ambos polvos.

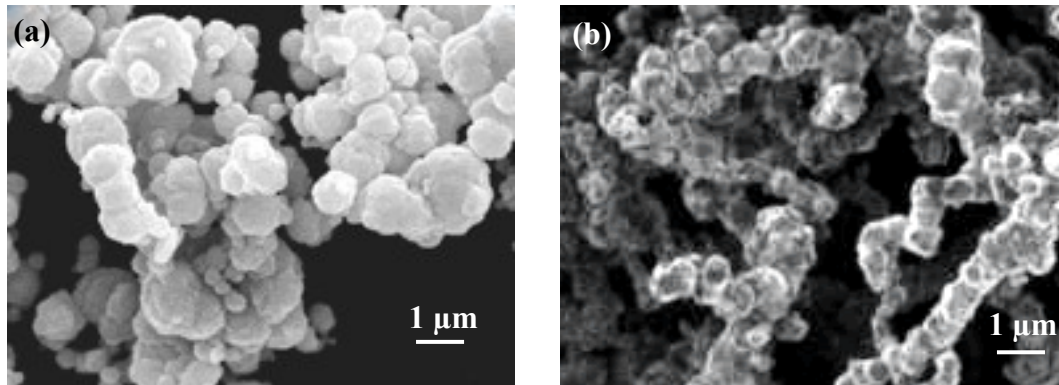


Figura 4.12: Micrografías cedidas por la casa Inco: (a) Polvos Inco T-110 (b) Polvos Inco T-210

Tabla 4.4: Características de los polvos de Ni suministrados por el fabricante.

	Ni INCO T-110	Ni INCO T- 210
d₅₀ (μm)	0,8-1,5	0,5-1,0
S_{BET} (m²/g)	0,9-2,0	1,5-2,5
C (% peso)	< 1,0	≤ 1,0
Fe (% peso)	< 0,015	≤ 0,01
O (% peso)	< 0,25	≤ 1,0
S (% peso)	< 0,001	≤ 0,001
Morfología	Esférica	Filamentosa

5.2 ESTUDIO REOLÓGICO

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el comportamiento de flujo de la materia.^(97,98) El tipo de deformación depende del estado de la materia, por ejemplo, los gases y los líquidos fluirán bajo la acción de un esfuerzo, mientras que un sólido rígido sufrirá una deformación elástica reversible y recuperará su estado inicial al desaparecer la fuerza externa.

Para que un líquido inicie un flujo laminar es necesario que se aplique una tensión de cizalla sobre el mismo. Cuando la tensión de cizalla aplicada τ es linealmente dependiente del gradiente de velocidad del líquido $\dot{\gamma}$, (también denominada velocidad de cizalla), se dice que ese líquido presenta un comportamiento newtoniano, donde:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4.2)$$

siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de viscosidad, η , cuyas dimensiones son $[\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}]$. Los líquidos moleculares simples y los sistemas coloidales diluidos normalmente responden a este comportamiento. La viscosidad, por tanto, se define como la oposición que muestra un fluido a las deformaciones tangenciales, y en el caso de los sistemas Newtonianos, es independiente de la velocidad de cizalla aplicada.

Con el propósito de conseguir una correcta proyección mediante aerografía, las suspensiones deben poseer una baja concentración en sólidos que permita su paso a través la boquilla del aerógrafo sin obstruirlo. Además, el medio de suspensión debe evaporarse fácilmente para que la capa proyectada posea la mínima cantidad posible de líquido. Por otra parte, la suspensión debe permanecer estable durante el proceso, especialmente cuando se utilizan mezclas de dos polvos. El mayor problema que se presenta a la hora de conseguir suspensiones con estas características, radica en la elevada densidad que posee el níquel, ya que puede conducir a una rápida precipitación de los polvos al cesar la agitación de los mismos.

Para la preparación de las suspensiones de níquel, circona o mezcla de ambos, se prepararon suspensiones similares a las utilizadas por Mott y colaboradores⁽⁹⁹⁾ para polvos de ZrO_2 y Al_2O_3 . El medio de dispersión utilizado fue una mezcla de alcohol isopropílico y metanol, ya que permitía una rápida evaporación. Como dispersante, se escogió un polímero polietoxi-fosfato éster, Emphos PS 21-A, de la casa Witco. S.A (Francia) y la resina utilizada como aglomerante fue un polímero vinilbutiral, de la casa Aldrich (USA). Las proporciones utilizadas de las distintas especies se encuentran resumidas en la *Tabla 4.5*, donde cabe destacar la baja concentración de sólidos utilizada, que permite la obtención de suspensiones muy diluidas (una suspensión diluida se considera aquella que contiene menos del 20% vol. de contenido en sólidos).⁽¹⁰⁰⁾

Inicialmente, la mezcla alcohólica se mantuvo durante unos minutos en agitación, utilizando un imán magnético, si las suspensiones eran de circona, o las palas de un agitador mecánico, si éstas contenían níquel. A continuación, se adicionó gota a gota el dispersante, manteniéndose en agitación la mezcla durante unos minutos. La resina, se añadió gradualmente con objeto de evitar su aglomeración. Para ayudar a homogeneizar la suspensión, se aplicó una sonda de ultrasonidos a 400 W (IKA U400S, Alemania) refrigerando durante el proceso, mediante el uso de un recipiente con agua y hielo, para evitar la evaporación del alcohol.

Tabla 4.5: Proporción en tanto por ciento en volumen de los distintos constituyentes que componen las suspensiones obtenidas para posterior proyección.

Constituyentes	% Volumen
Polvo (ZrO_2 , Ni o mezcla)	2,5
2-Propanol	85,6
Etanol	9,5
Resina	2,0
Dispersante	0,4

A continuación, se analizarán en primer lugar, las suspensiones de ZrO_2 y Ni por separado, para proseguir con el análisis de las suspensiones basadas en la mezcla de ambos polvos.

5.2.1 SUSPENSIONES DE ZrO_2

Las suspensiones de ZrO_2 obtenidas no presentaron tendencia a la sedimentación durante su manipulación, ni en su posterior proyección. Su estabilidad, queda reflejada en la curva de flujo recogida en la *Figura 4.13*, que representa la tensión frente a la velocidad

de cizalla, y en donde no se observa formación de aglomerados ya que no existe oscilación en los valores registrados.

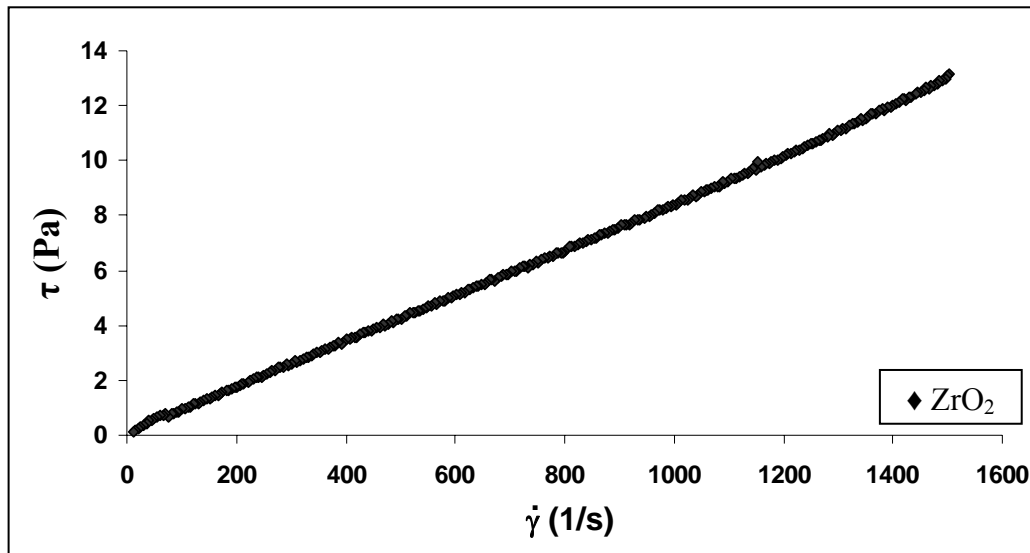


Figura 4.13: Curva de flujo en modo velocidad controlada de las suspensiones de 3Y- ZrO₂ obtenidas.

La pendiente de esta recta, tal y como indica la expresión (4.2), nos da información sobre la viscosidad de la suspensión, cuyo valor es en este caso de 8,49 Pa.s. Además, si se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (Figura 4.14), puede comprobarse que éste valor no varía con el gradiente de velocidad, por lo que estas suspensiones muestran un comportamiento Newtoniano ya que el único esfuerzo presente es el de cizalla.

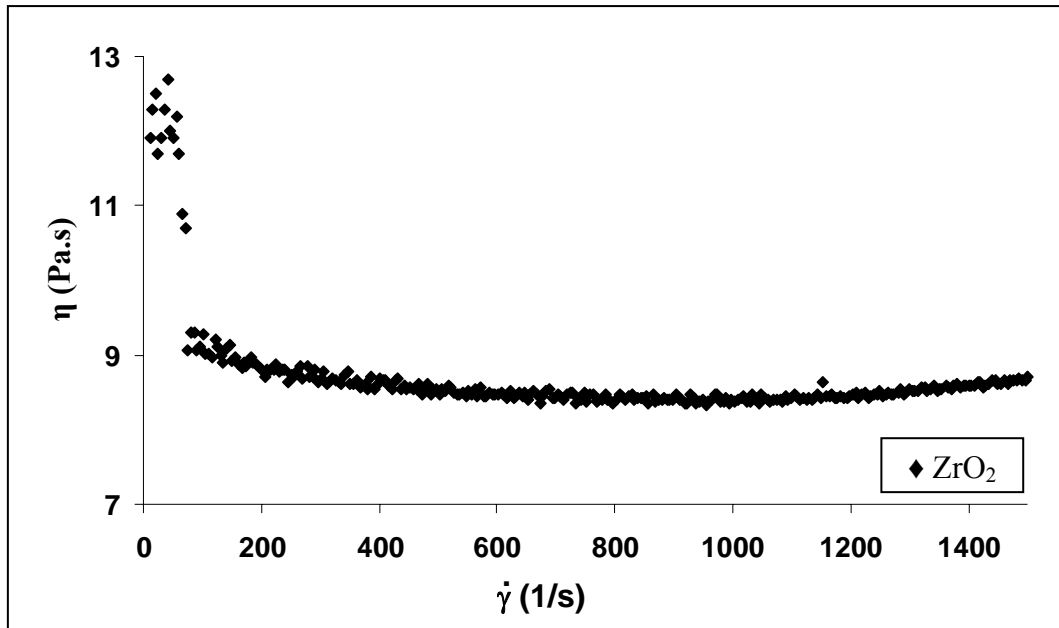


Figura 4.14: Viscosidad de la suspensión de 3Y-ZrO₂

5.2.2 SUSPENSIONES DE Ni

En el caso del níquel, se prepararon sendas suspensiones de los polvos. Las curvas de flujo obtenidas para estas suspensiones (*Figura 4.15*), muestran que la pendiente del Inco 210 es superior a la del Inco 110, indicando por tanto que los primeros presentan una mayor viscosidad. Esto se debe, probablemente, a la distinta morfología que presentan los polvos y que influye directamente en la viscosidad de las suspensiones, ya que al aumentar la relación de aspecto de las partículas la resistencia a fluir que presentan es mayor.⁽¹⁰¹⁾ Aunque los polvos Inco 110 poseen menor viscosidad, lo cual permitiría un mejor paso a través de la boquilla para su proyección, presentan cierta tendencia a la sedimentación durante su manipulación y proyección, la cual no se observa en el Inco 210. Con objeto de mejorar las condiciones de estabilidad de los polvos Inco 110 y obtener viscosidades inferiores a las que presentan los polvos Inco 210, se estudió el comportamiento reológico de una mezcla de ambos polvos al 50% en peso, aplicando las mismas condiciones descritas en los casos anteriores.

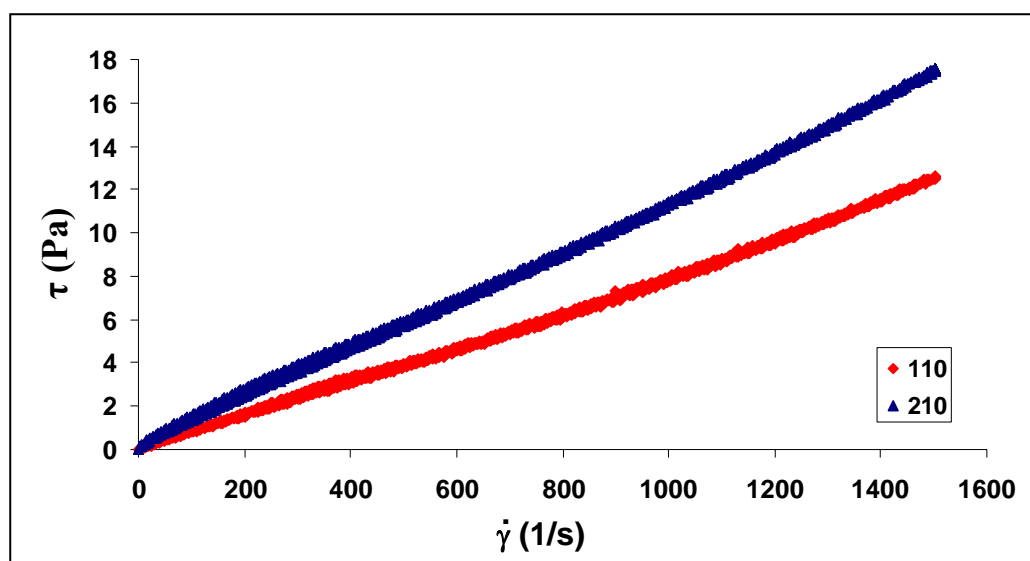


Figura 4.15: Curvas de flujo en modo velocidad controlada de las suspensiones de Níquel Inco 110 y Inco 210

Como se observa en las curvas de flujo recogidas en la *Figura 4.16*, la viscosidad de la mezcla de ambos polvos es intermedia de las que tenían por separado, y no se observó el fenómeno de sedimentación durante la manipulación de los mismos, siendo por tanto esta composición la elegida para preparar las suspensiones de los materiales gradientes. Al igual que ocurría con las suspensiones de ZrO_2 , no se observa variación de los valores de viscosidad frente al gradiente de velocidad (*Figura 4.17*), siendo éstos de 7,96 y 11,60 Pa.s para el Inco 110 y 210 respectivamente, y de 10,47 Pa.s para la mezcla de ambos. El comportamiento Newtoniano de estas suspensiones se debe posiblemente a la baja concentración en sólidos que poseen, ya que en sistemas similares pero con mayores concentraciones (5-25% en volumen) se observa un comportamiento tixotrópico^(102,103) debido a la floculación de las partículas en el líquido.

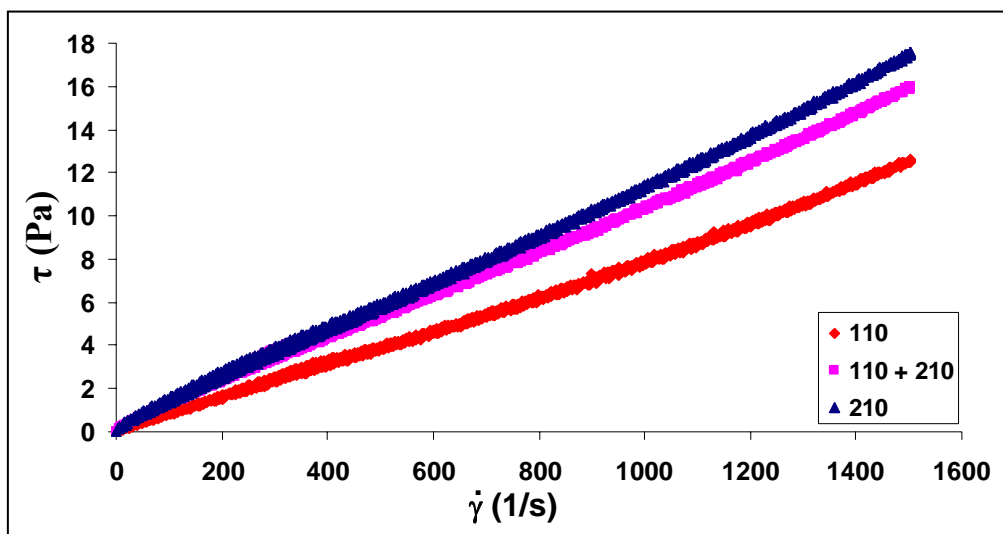


Figura 4.16: Curvas de flujo en modo velocidad controlada de las suspensiones de Níquel Inco 110, Inco 210 y mezcla de Inco 110 + 210

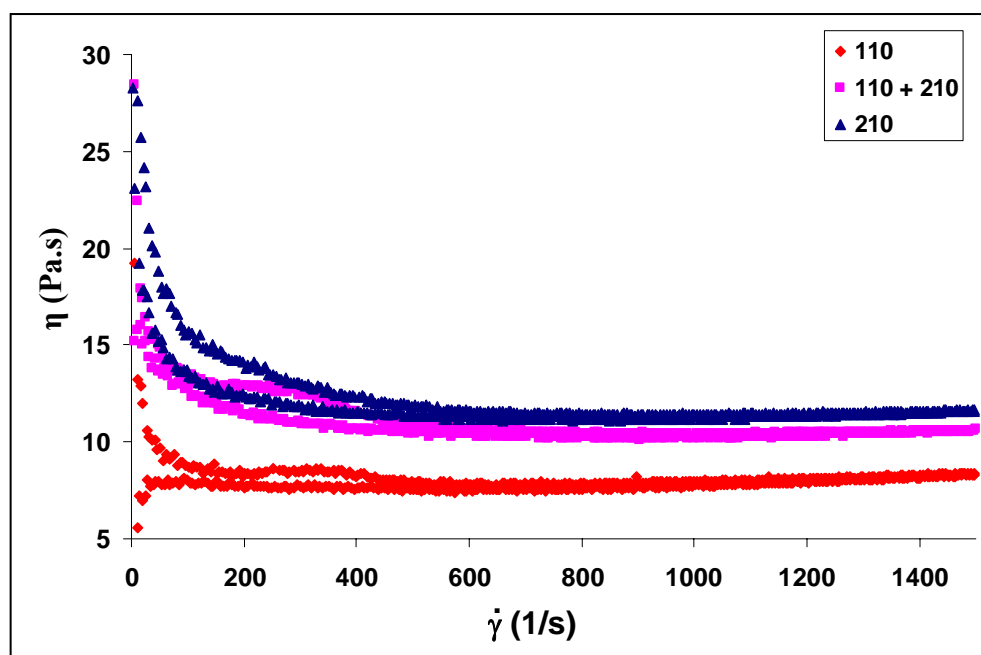


Figura 4.17: Viscosidad de las suspensiones de níquel Inco 110, Inco 210 y mezcla de Inco 110 + 210

5.2.3 SUSPENSIONES DE ZrO₂-Ni

Una vez optimizadas las suspensiones de Ni y ZrO₂ por separado, se realizó el estudio reológico de suspensiones basadas en la mezcla de ambos polvos, en las que la variación gradual de composición fue del 25% en volumen: 75% Ni – 25% ZrO₂, 50% Ni – 50% ZrO₂ y 25% Ni – 75% ZrO₂. En las *Figura 4.16* y *Figura 4.17* se recogen las curvas de flujo y viscosidades para todas las suspensiones. Como puede observarse, los valores de viscosidad de las mezclas de Ni-ZrO₂ son inferiores a los de las suspensiones de polvos de ZrO₂ y Ni por separado (*Tabla 4.6*). Esto se puede atribuir a que, en suspensiones de polvos de distintos tamaños, las partículas de menor tamaño ocupan los huecos que se producen entre las de mayor tamaño, aumentando así la densidad de empaquetamiento y por lo tanto, reduciéndose la viscosidad ya que se facilita la fluidez de la suspensión.^(101,104)

Tabla 4.6: Valores de viscosidad de las distintas suspensiones utilizadas.

Suspensión	Viscosidad η (Pa.s)
Ni Inco 110	$7,96 \pm 0,29$
Ni Inco 210	$11,60 \pm 0,48$
Ni Inco 110 + 210	$10,47 \pm 0,16$
75 Ni + 25 ZrO ₂	$6,94 \pm 0,09$
50 Ni + 50 ZrO ₂	$6,27 \pm 0,23$
25 Ni + 75 ZrO ₂	$5,04 \pm 0,08$
ZrO ₂	$8,49 \pm 0,09$

En la *Figura 4.19* puede comprobarse como la viscosidad de la ZrO₂ va disminuyendo al ir aumentando el porcentaje de Ni añadido a las suspensiones, siendo la mezcla 75% Ni - 25% ZrO₂ la que posee menor viscosidad.

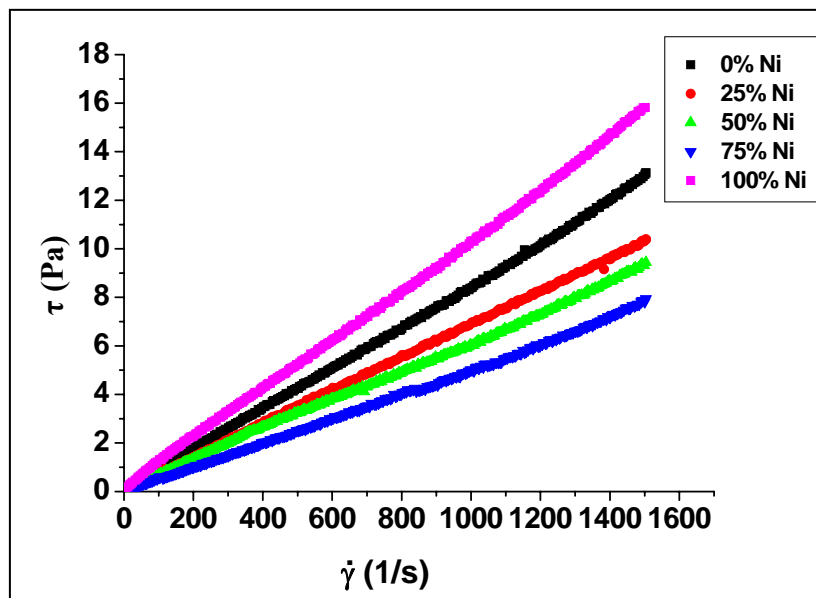


Figura 4.18: Curvas de flujo de las suspensiones utilizadas para generar el material gradiente ZrO_2/Ni

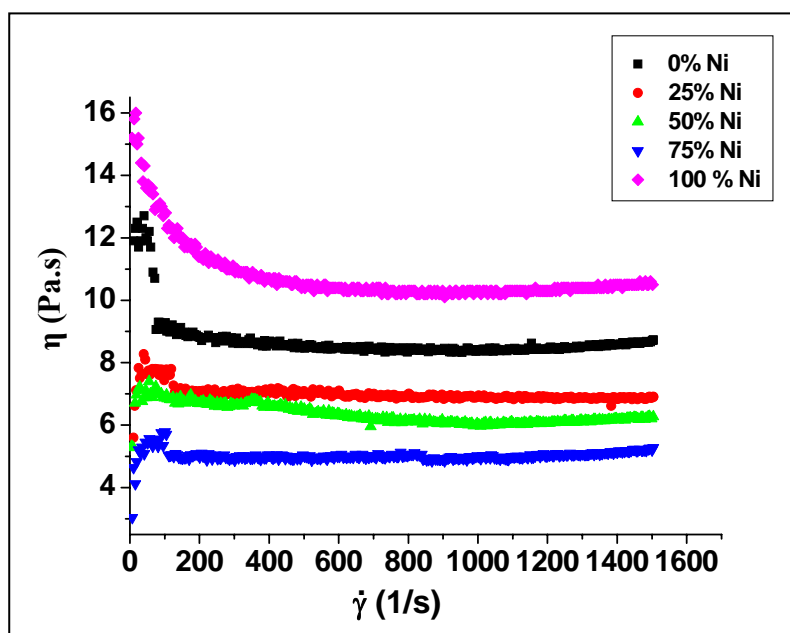


Figura 4.19: Viscosidad de las suspensiones de Ni-ZrO_2 utilizadas para generar el gradiente

Las viscosidades de todas las suspensiones quedan recogidas en la *Tabla 4.6*. Aunque estos valores, comprendidos entre 5 y 10 Pa.s, son superiores a los reportados por Mott y colaboradores para inyección de suspensiones de ZrO_2 ($\cong 6$ mPa.s),⁽⁹⁹⁾ parecen ser adecuadas para la proyección por aerografía, ya que, no se observó sedimentación al finalizar la agitación, ni durante su proyección con el aerógrafo.

5.3 PROYECCIÓN DE LAS SUSPENSIONES

La proyección de los polvos se realizó sobre piezas de circona sinterizadas, de dimensiones 9 mm x 9 mm x 5 mm, con las superficies previamente pulidas y limpias para evitar contaminaciones. Se prepararon aproximadamente 30 ml. de cada suspensión y la proyección se realizó manteniendo una distancia, entre la muestra y el aerógrafo, de unos 15 cm, siendo el gas de proyección aire comprimido. La apertura máxima de boquilla utilizada fue de 1 mm de diámetro.

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: sobre una pieza de circona se proyecta la suspensión de 100% Ni, mientras que en el sustrato simétrico, se proyecta la suspensión de 100% ZrO_2 . A continuación, se proyectan las suspensiones de composición 75-25% correspondientes a cada superficie, finalizando con la de 50%- 50% sobre ambas piezas. En la *Figura 4.20* se recoge el esquema del proceso.

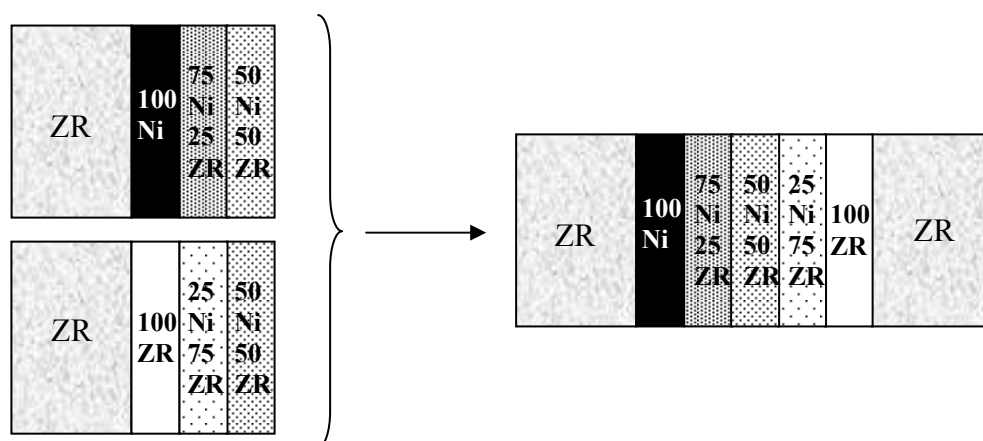


Figura 4.20: Esquema de preparación de los materiales gradientes para su posterior unión.

Para conseguir espesores similares en las distintas composiciones se controló el número de barridos de cada una, 15 aproximadamente y de 3-4 segundos de duración. Con objeto de favorecer el secado, se aplicó aire durante unos segundos y, antes de proyectar la siguiente composición, se dejó secar durante varias horas en una campana de extracción, hasta la evaporación del líquido de proyección, y así evitar la mezcla de las distintas composiciones.

5.4 ENSAYOS DE UNIÓN

Se utilizaron diferentes ciclos térmicos en atmósfera de alto vacío con una presión de 5×10^{-4} Pa, aplicando una pequeña presión mecánica para mejorar el contacto. Las temperaturas de unión utilizadas fueron de 1100, 1200 y 1300 °C durante tiempos de 60 minutos, utilizando presiones de contacto entre 0,4 y 4 MPa. El ciclo utilizado se representa de forma esquemática en la *Figura 4.21*. En determinados casos, para asegurar la completa eliminación de los orgánicos, se añadió una etapa adicional de mantenimiento a 400 °C durante 30 minutos. La elección de esta temperatura se basa en los resultados obtenidos en análisis termogravimétricos (TG). En primer lugar, se preparó una suspensión de Ni, idéntica a las utilizadas para la proyección, y se dejó secar en una campana de extracción hasta que el alcohol se evaporó. Los análisis se realizaron tanto en aire como en Argon. En la *Figura 4.22*, se representa la curva TG del Ni más aditivos orgánicos realizada en aire. Se observa una primera pérdida de masa a 100 °C, seguido de otra mayor a 300 °C, si bien esta solapa con un incremento de peso (12%) debido a la oxidación del Ni.

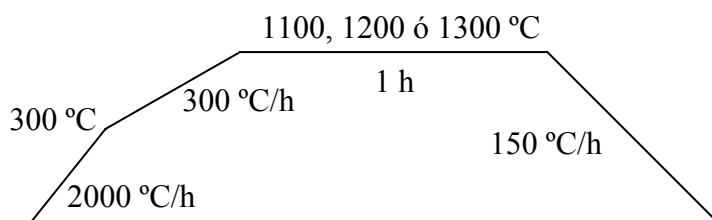


Figura 4.21: Ciclo térmico utilizado para realizar las uniones del FGM

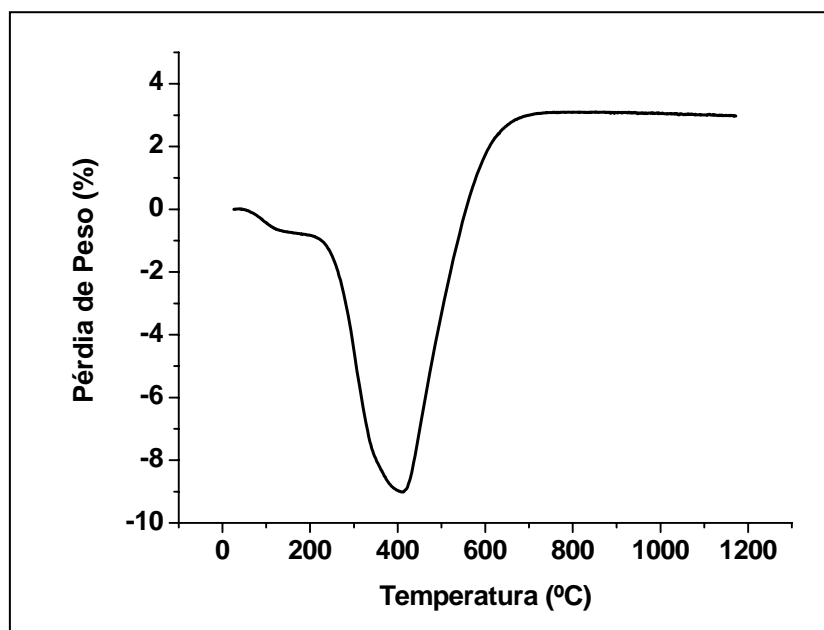


Figura 4.22: Análisis termogravimétrico (TG) de la suspensión con mezcla de polvos Ni Inco 110 + 210 medido en aire.

En el ensayo realizado en Ar, recogido en la *Figura 4.23*, se observa una mayor pérdida de masa a 100 °C (~ 20%), debido a que el tiempo de permanencia en la campana de extracción de esta muestra fue inferior al utilizado en el ensayo en aire. Por esta razón, la evaporación del medio alcohólico previo al análisis fue menor, y por lo tanto, la pérdida de masa a esta temperatura es superior. Al igual que ocurría en el caso anterior, se observa también una segunda pérdida de peso (~ 8 %) entre los 300-400 °C sin que se observe interferencia con el proceso de oxidación del Ni, como ocurría en el ensayo en aire (*Figura 4.22*). Por tanto, se puede concluir que un tratamiento a la temperatura de 400 °C produce la eliminación de los aditivos orgánicos.

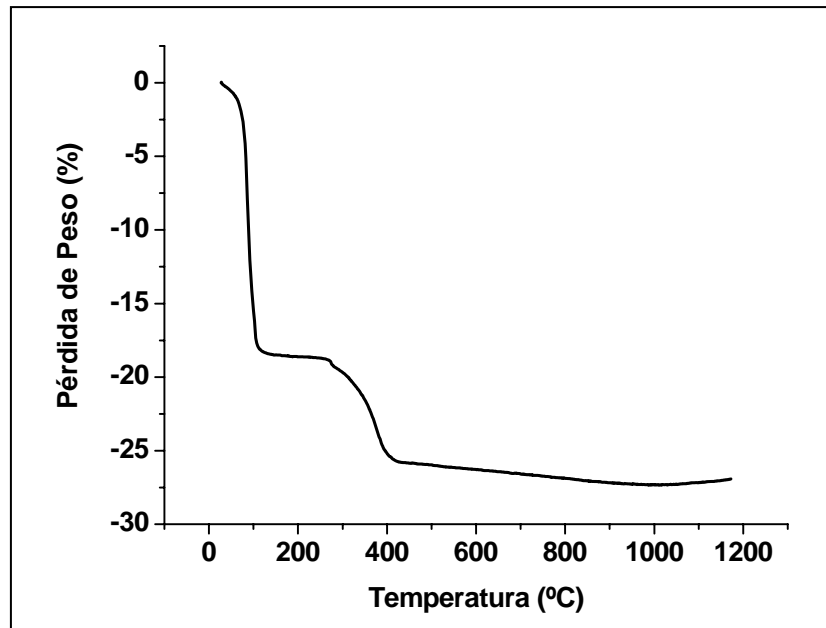


Figura 4.23: Análisis termogravimétrico (TG) de la suspensión con mezcla de polvos Ni Inco 110 + 210 medido en atmósfera de Argón

5.5 ESTUDIO DE LAS INTERFACES

En primer lugar, resaltar que la unión entre el FGM y las piezas de circona se produjo para las distintas temperaturas de ensayo de 1100, 1200 y 1300 °C. Al igual que ocurría con las uniones llevadas a cabo con láminas de níquel, se observa un ligero oscurecimiento de las piezas de circona sinterizadas. Para la caracterización de las interfaces formadas, se han utilizado las técnicas de microscopía de barrido y difracción de RX, como se detalla a continuación.

5.5.1 MEB

Las muestras, una vez cortadas transversalmente a la intercara de unión y pulidas como se detallaba en el capítulo 2, se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido. En la *Figura 4.24* se muestra el aspecto general que presentan estas uniones,

donde se observa que las cinco capas que constituyen el material gradiente se encuentran bien definidas, con espesores que varían entre 15 y 25 μm . En la capa con composición de 75% Ni, el metal actúa de fase continua, encontrándose la circona dispersa en torno a los granos de Ni. Al ir aumentando la concentración de circona, ésta comienza a reagruparse formando una matriz donde es el níquel el que se encuentra aislado (25% Ni). En la composición 50/50 ninguna parece ser la fase continua.

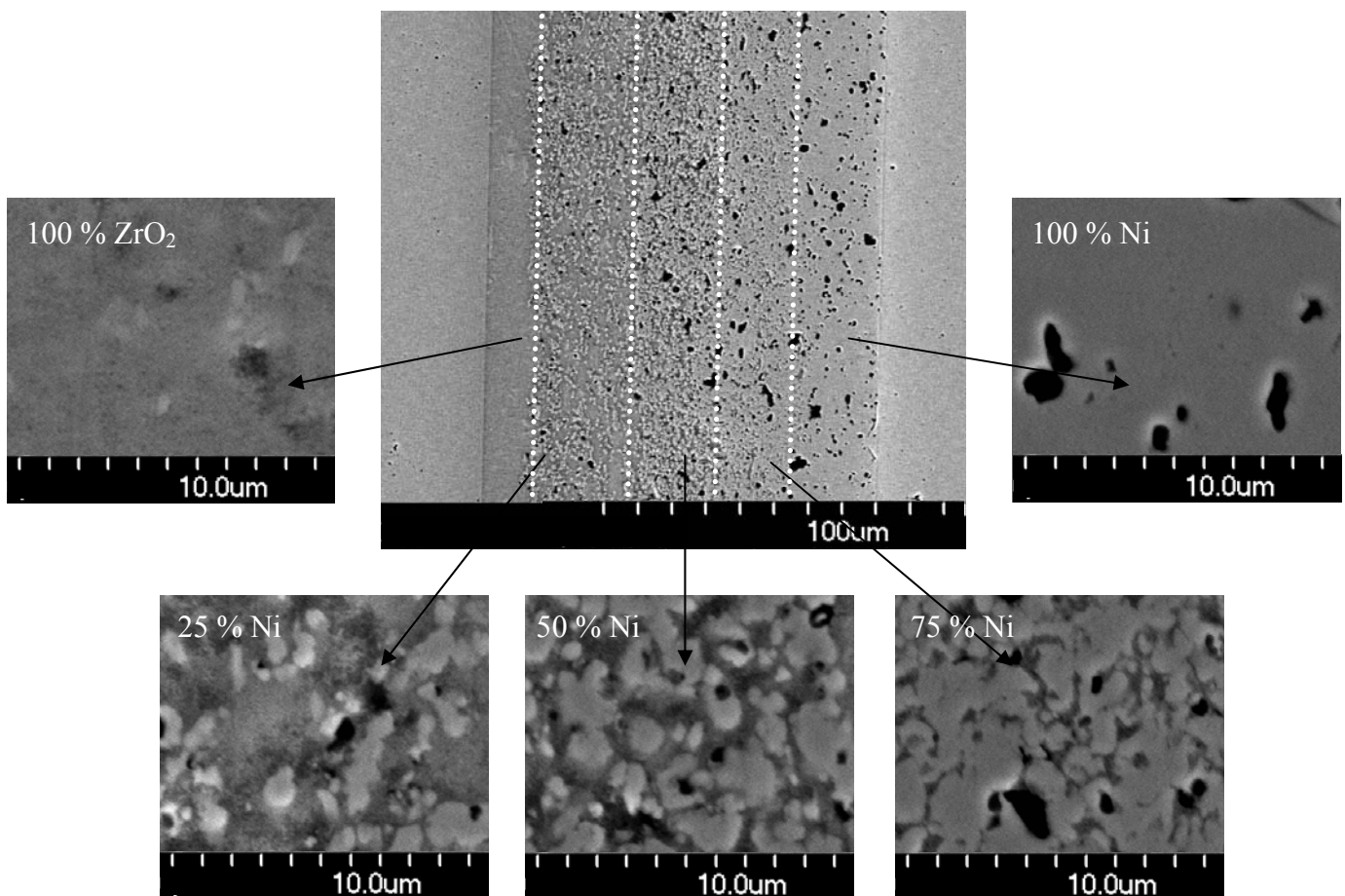


Figura 4.24: Detalle de las distintas capas que forman el material gradiente en uniones llevadas a cabo a 1100 °C durante 60 minutos.

Debido al empleo de orgánicos para la obtención de las suspensiones y a las temperaturas de unión utilizadas, insuficientes para la sinterización completa del óxido de circonio ($T \sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), todas las capas presentan cierta porosidad, la cual parece aumentar

(en porcentaje y en tamaño) hacia las capas ricas en níquel. Tanto a 1100 como a 1200 °C, las capas que contienen circona presentan micro-porosidad, y un tamaño de grano de alrededor de 0,3 μm (*Figura 4.25*), lo que indica que la ZrO_2 casi no ha sufrido crecimiento de grano en el proceso (*Tabla 2.2*). Ocasionalmente, como puede apreciarse en la *Figura 4.25* se observan granos de 1-2 μm , los cuales probablemente estaban presentes en el polvo original.

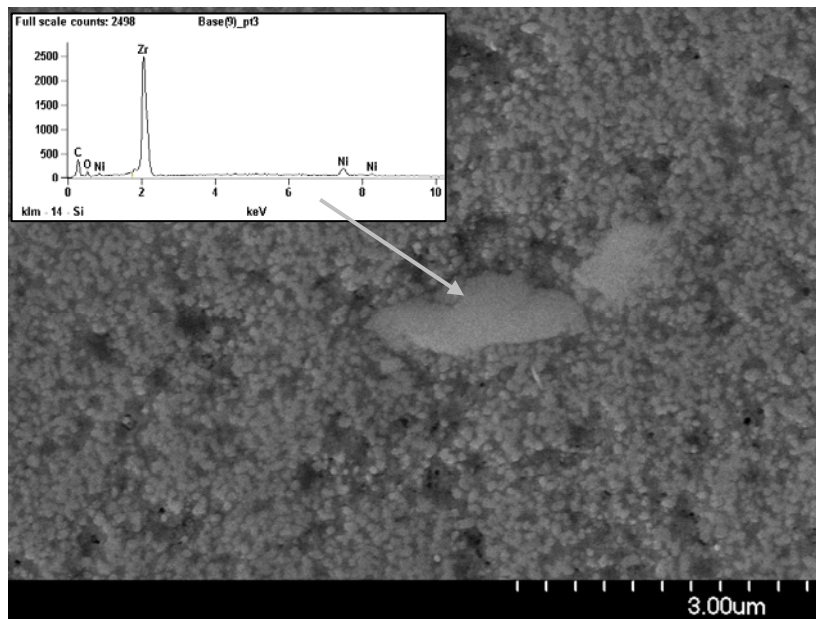


Figura 4.25: Micrografía obtenida por MEB de la capa 100% ZrO_2 a $T_{\text{unión}} = 1200\text{ °C}$, donde se muestra el microanálisis de los granos de ZrO_2 de mayor tamaño

Por otro lado, las capas que contienen níquel presentan granos irregulares con tamaños entre 3 y 5 μm , como se aprecia en la *Figura 4.26* correspondiente a la capa de composición 75% Ni / 25% ZrO_2 para el tratamiento de 1200 °C. Además, se observan granos arriñonados de aproximadamente 2 μm , ricos en Zr, tal y como muestra el mapping de RX de la *Figura 4.26*. Estos granos deben ser de ZrO_2 y su crecimiento parece estar favorecido por el entorno de níquel. Las zonas porosas entre los granos de Ni, de color grisáceo, son zonas de ZrO_2 con microporosidad.

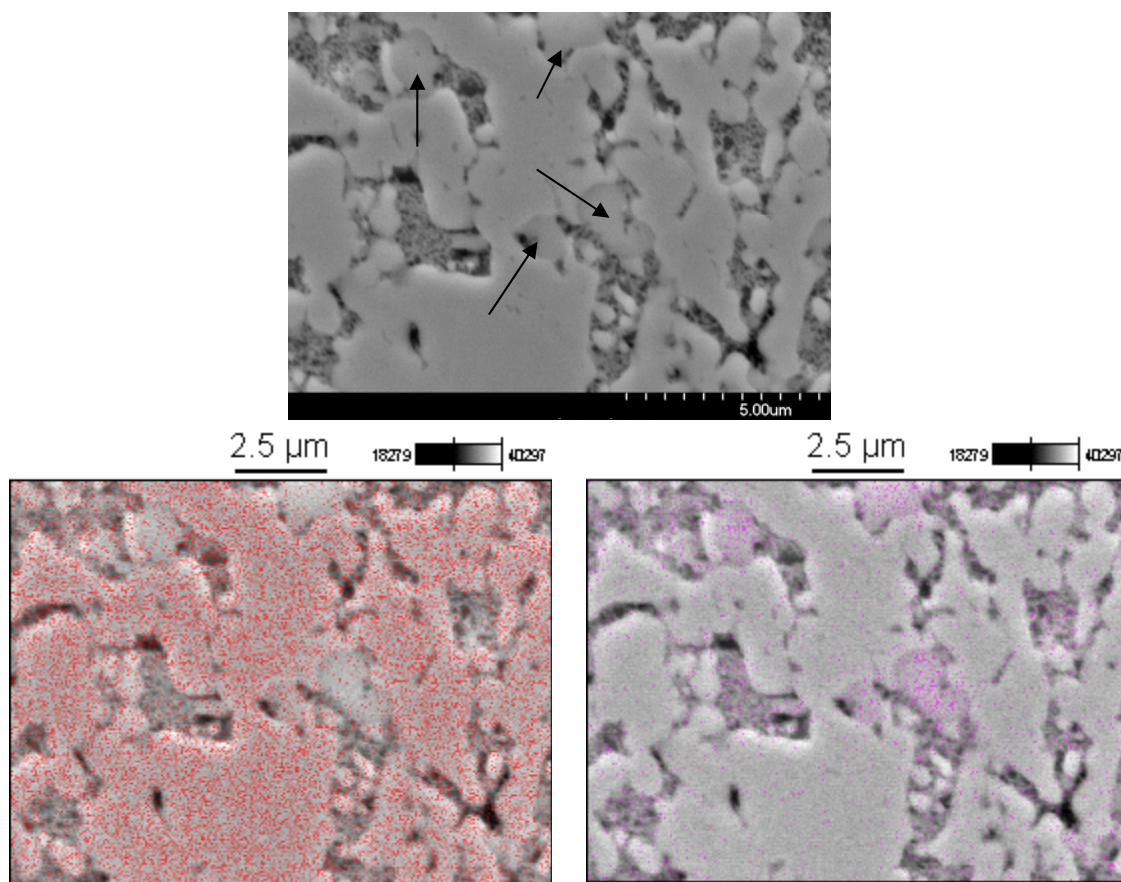


Figura 4.26: Micrografía obtenida por MEB de la capa de 75% Ni - 25% ZrO₂ para $T_{\text{unión}} = 1200$ °C. Las flechas indican el crecimiento de granos de circonita densos. Los mapping elementales de Ni (rojo) y Zr (violeta) se muestran en las micrografías inferiores.

También se puede apreciar que las uniones a 1200 °C muestran una zona de reacción en la intercara entre la capa de 100% Ni y la pieza de ZrO₂ sinterizada, tal como se muestra en la *Figura 4.27*. Dicha reacción no se observa en aquellas muestras en las que se incluyó la etapa de eliminación de orgánicos en el ciclo térmico. A mayor magnificación, se puede ver el aspecto de esta zona de reacción (*Figura 4.28*), que presenta un espesor de 3-4 μm. Los perfiles elementales de Zr y Ni en esta zona muestran que existe migración de níquel. Los análisis puntuales de *Figura 4.29* dan una cuantificación orientativa, pues los tamaños de los granos son muy pequeños, no obstante es evidente que existe Ni en zonas alejadas ~ 2 μm de la intercara.

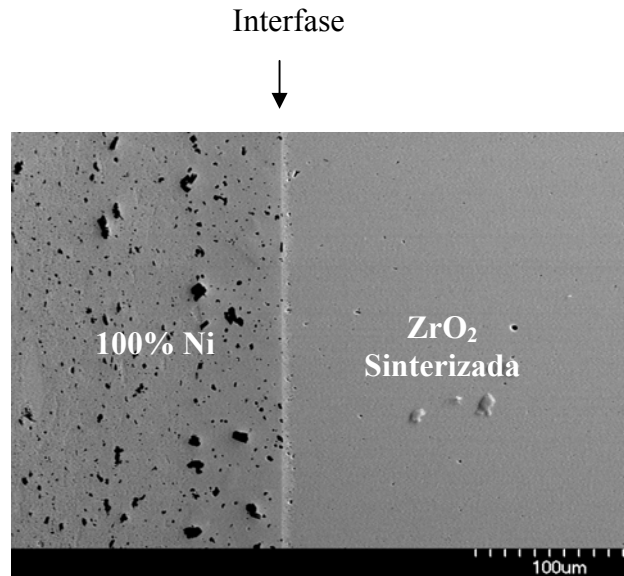


Figura 4.27: Detalle de la zona de reacción generada en la intercara Ni /ZrO₂ para las uniones llevadas a cabo a 1200 °C

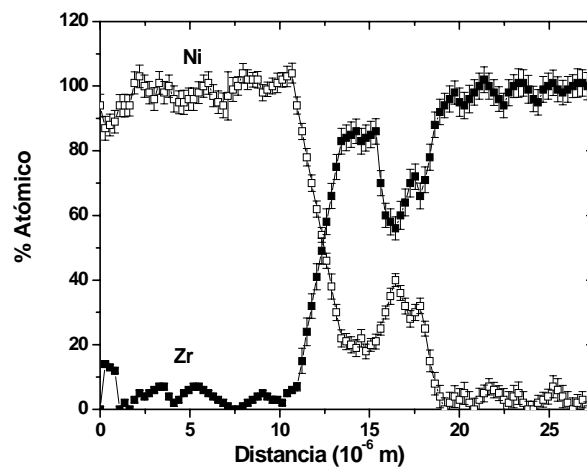
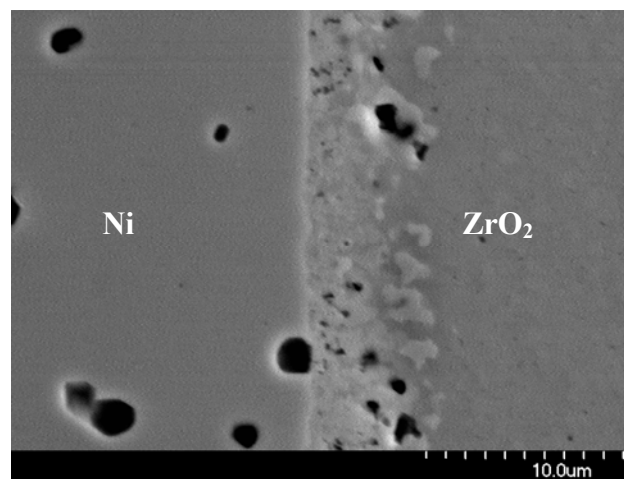


Figura 4.28: Perfil de línea del Ni y Zr en la zona de reacción generada en la intercara ZrO₂-Ni de uniones llevadas a cabo a 1200 °C

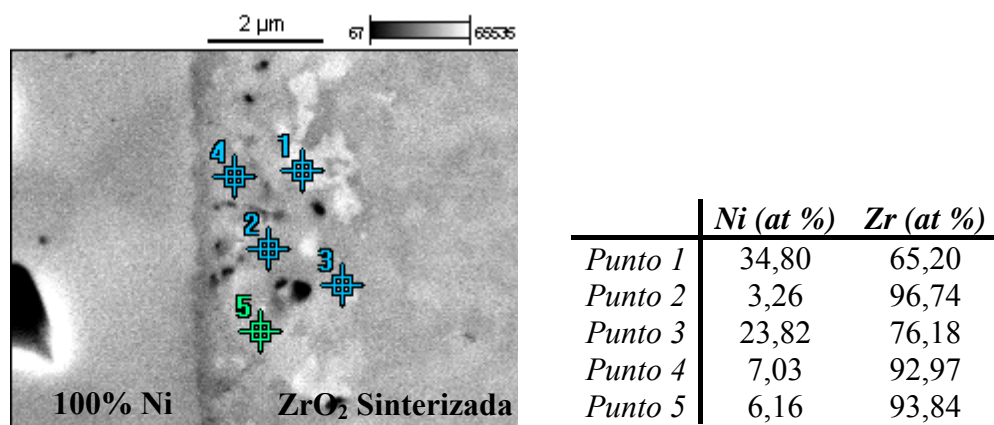


Figura 4.29: Análisis puntuales de la zona de reacción en la intercara 100% Ni- ZrO₂ sinterizada, para el tratamiento a 1200 °C.

Por otro lado, los FGM unidos a 1300 °C han perdido la estructura gradiente y, como se observa en la *Figura 4.30*, se ha generado una mezcla de las distintas capas.

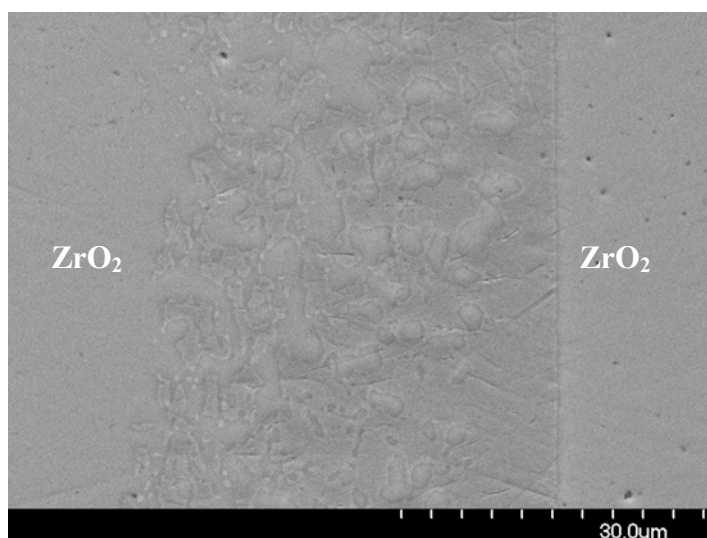


Figura 4.30: Micrografía obtenida por MEB de una muestra FGM llevada a cabo en condiciones de unión de 1300 °C y 4 MPa.

5.5.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RX

Para intentar determinar las especies que se han formado, se realizaron análisis de difracción de RX a bajo ángulo. Para ello, se cortó próxima a la intercara la muestra de

circona sinterizada adyacente a la capa de 100% Ni y, a continuación, se fue desbastando lentamente hasta alcanzar la pieza simétrica, recogiendo difractogramas a distintos intervalos.

En la *Figura 4.31*, se representa una selección de los difractogramas recogidos para distintas zonas del FGM, realizados sobre una muestra unida a la temperatura de 1200 °C. El primero de ellos, se obtuvo tras realizar un barrido sobre la ZrO_2 sinterizada, donde aparecen los picos característicos de la circona tetragonal y se comienza a apreciar la presencia del níquel de la capa adyacente. A continuación, se recogen dos difractogramas correspondientes a las capas mixtas (b y c de la *Figura 4.31*), en los que además de t- ZrO_2 y Ni, se observan tres nuevos picos a $2\theta = 33, 38$ y 55 correspondientes a ZrC , así como la aparición de pequeñas señales de ZrO_2 monoclinica en las capas ricas en ZrO_2 . Por último, en el difractograma (d), se recoge la capa de 100% ZrO_2 , donde no se aprecia la formación de ZrC .

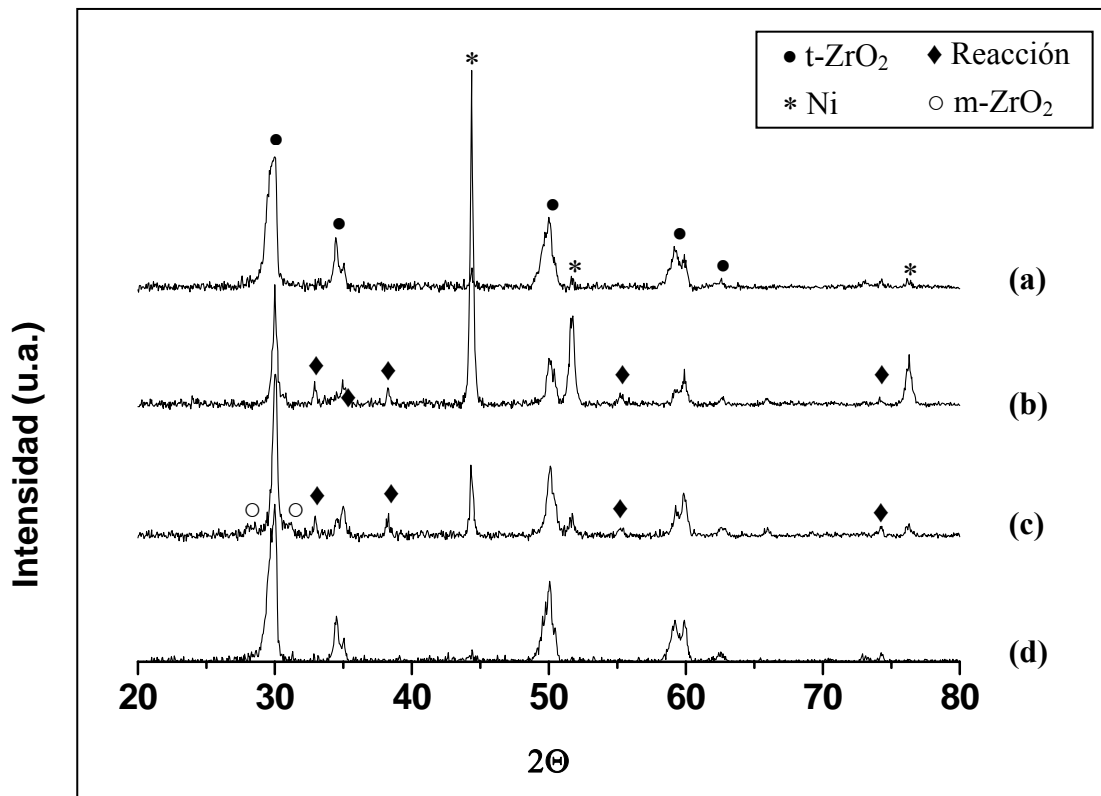
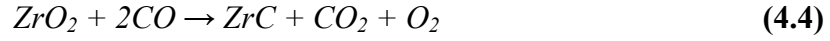
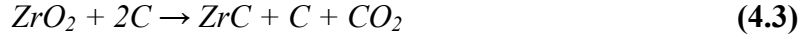


Figura 4.31: Difractogramas tomados a bajo ángulo de una muestra a 1200 °C: (a) ZrO_2 sinterizada cerca de la capa 100% Ni, (b) Capa con alta concentración de Ni, (c) Capa con alta concentración de ZrO_2 , (d) Capa 100% ZrO_2

En cuanto a la formación de la especie ZrC, existen varias posibles reacciones de formación de esta fase:



siendo la última de ellas la más favorable. Aplicando ecuaciones termodinámicas, se puede calcular la energía libre de Gibbs de la reacción (4.6) en función de la temperatura, a distintas presiones parciales de CO, ya que:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} + RT \ln K_p \quad (4.7)$$

donde ΔG° es la energía de Gibbs normal (o estándar) de reacción, K_p es la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, T es la temperatura en grados Kelvin y R la constante de los gases, cuyo valor es de $8,3145 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Debido a que la única especie gaseosa presente en la reacción es el CO, la constante de equilibrio viene dada por:

$$K_p = (P_{\text{CO}})^2 \quad (4.8)$$

y sustituyendo en la expresión (4.7) la energía de Gibbs puede simplificarse como:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} + RT \ln (P_{\text{CO}})^2 \quad (4.9)$$

donde P_{CO} es la presión parcial de CO. La $\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}}$, puede calcularse a partir de los valores de entalpía y entropía en condiciones estándar según la expresión:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} \quad (4.10)$$

los cuales, pueden obtenerse a través de las entalpías y entropías estándar de formación de las distintas especies que intervienen en la reacción (recogidas en tablas termodinámicas), a través de las expresiones:

$$\Delta H^{\circ}_{reacción} = \sum (\Delta H^{\circ}_{formación\ productos}) - \sum (\Delta H^{\circ}_{formación\ reactivos}) \quad (4.11)$$

$$\Delta S^{\circ}_{reacción} = \sum (\Delta S^{\circ}_{formación\ productos}) - \sum (\Delta S^{\circ}_{formación\ reactivos}) \quad (4.12)$$

En la *Figura 4.32* se recoge una representación de los valores energía libre de Gibbs en función de la temperatura, obtenidos a partir de la expresión (4.7) a distintas presiones parciales. Para el caso de 10^{-4} Pa, que es la presión en el interior del horno, la reacción comienza a tener lugar a temperaturas ≥ 700 °C. Por lo tanto, a las temperaturas de trabajo utilizadas, la formación de esta fase sería favorable.

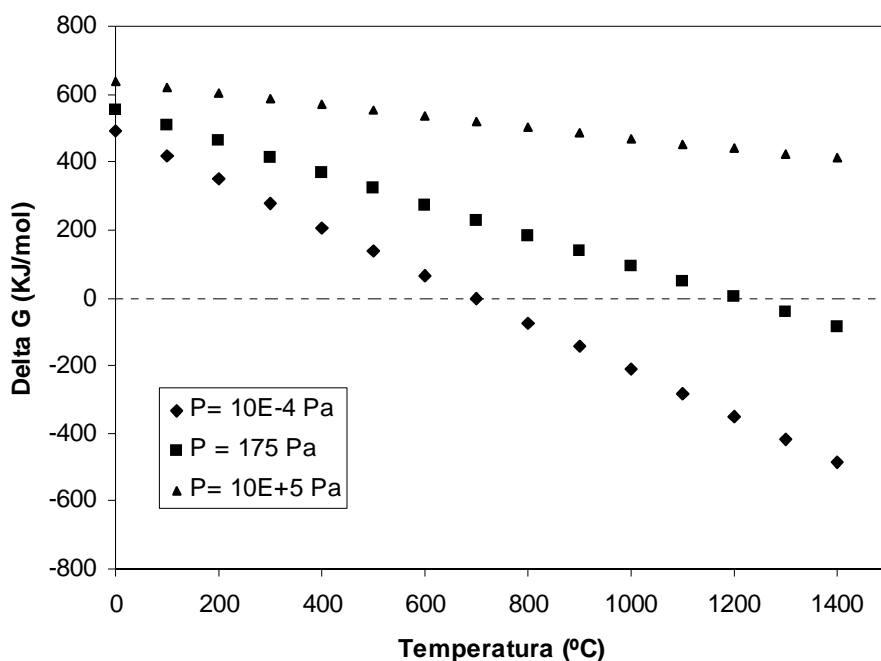


Figura 4.32: Representación de la Energía Libre de Gibbs para la formación de ZrC frente a la temperatura, para diversas P_{CO} .

La presencia de esta fase en las zonas de composición mixta o en la intercara, y no en la ZrO_2 , puede justificarse de dos formas, bien porque el C queda atrapado durante el crecimiento de los granos de Ni, o bien este actúe como catalizador de la reacción. Tampoco se puede descartar la pequeña contaminación de C que tienen los polvos de Ni de

origen (*Tabla 4.4*). Por último, cabe destacar que esta fase la se ha observado en procesos de deposición de diamante sobre sustratos de ZrO_2 mediante CVD⁽¹⁰⁵⁾ y en aleaciones amorfas de Ni-Zr sujetas a oxidación.⁽¹⁰⁶⁾

Sobre la aparición de pequeñas proporciones de ZrO_2 monoclinica en las composiciones ricas de óxido de circonio, cabe destacar que esta fase se detectó también en los polvos originales de 3Y-ZrO_2 , aunque no se ha observado en las piezas de ZrO_2 sinterizada (*Figura 4.2*). No obstante, la fase ZrO_2 de estos FGM no está completamente densa, como denota la porosidad observada en las microestructuras, y ello influye sobre la rigidez del material, y por tanto, en la transformación de la $t\text{-ZrO}_2$, tan sensible a las tensiones de origen mecánico.^(2,82,83) Otro factor que puede influir directamente en este tipo de transformaciones es la presión parcial de oxígeno existente en el proceso, ya que Mommer y colaboradores⁽¹⁰⁷⁾ han observado que en el caso de ZrO_2 sin dopar, tanto la $t\text{-ZrO}_2$ como la $m\text{-ZrO}_2$ pueden evolucionar a $c\text{-ZrO}_2$ cuando se utilizan bajas presiones parciales de oxígeno. Por otro lado, se ha observado también que la reducción de NiO a Ni en soluciones sólidas de ZrO_2 con bajos contenidos de de NiO⁽¹⁰⁸⁾ favorece la transformación de $t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$.⁽¹⁰⁹⁾

Debido a la dificultad que supone obtener un difractograma de la zona de reacción mediante el método de desbastado secuencial por su pequeño espesor, se realizaron ensayos de difracción de RX a bajo ángulo sobre las superficies de fractura de las uniones tras la realización de ensayos mecánicos. Para ello, se utilizaron muestras que rompían por la intercara de unión, tal y como se muestra en la *Figura 4.33*.

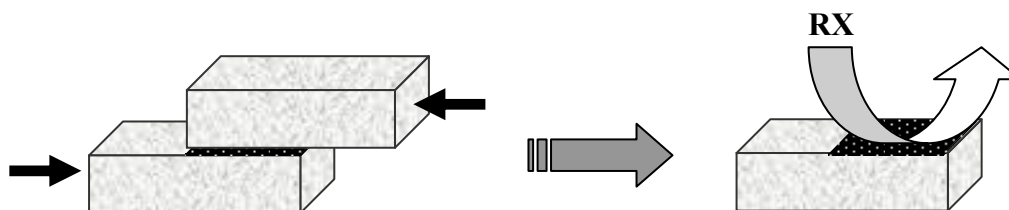


Figura 4.33: Esquema del ensayo de fractura llevado a cabo sobre los FGM y posterior análisis mediante DRX sobre la superficie de fractura

En el difractograma realizado sobre el FGM adherido a la pieza de circona, se puede observar la aparición de una nueva especie de reacción identificada como Ni_7Zr_2 , además de los picos de ZrO_2 y Ni (*Figura 4.34*). Según Zaitsev y colaboradores,⁽¹¹⁰⁾ la formación de Ni_7Zr_2 , a partir de fcc Ni y bcc ZrO_2 , es posible para el rango de temperaturas utilizadas, aunque la reducción total de ZrO_2 a Zr requerida implicaría presiones parciales de oxígeno de $1 \cdot 10^{-25}$ Pa, a más de 1200°C . Esta presión es muy inferior al nivel de vacío en el horno ($\approx 10^{-4}$ Pa), no obstante la reacción entre ZrO_2 y Ni podría estar afectada por la presencia de ZrC. De hecho, esta fase forma un eutéctico con el $\text{Ni}^{(111)}$ a 1290°C , generando un líquido rico en Ni que aceleraría la reacción de formación del intermetálico.

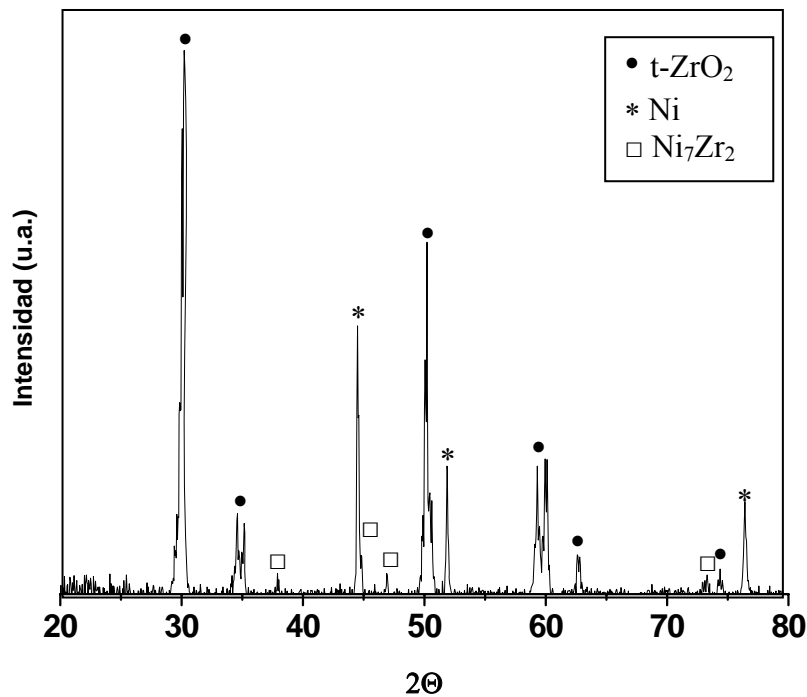


Figura 4.34: Difractograma realizado sobre la superficie de fractura tras realizar un ensayo de cizalla de una muestra de $\text{ZrO}_2/\text{FGM}/\text{ZrO}_2$ unida a 1100°C .

5.6 COMPOSITES ZrO₂/Ni

Con el fin de esclarecer como interaccionan entre sí el Ni y la ZrO₂ y conocer la influencia que ejerce la presencia C en el proceso, se prepararon composites de ambos polvos con una composición al 50/50 en volumen. En primer lugar, los polvos se homogeneizaron utilizando acetona (debido a su volatilidad), a la que se añadió un 3% en peso de resina acrílica para favorecer la compactación de los polvos durante el prensado, que se llevó a cabo aplicando una presión uniaxial de 30 MPa. La sinterización de los composites se realizó bajo las mismas condiciones utilizadas en los ensayos de unión (vacío a 10⁻⁴ Pa y temperaturas de 1100-1300 °C), añadiendo la etapa a 400 °C durante 30 minutos para favorecer la eliminación de orgánicos. Una vez sinterizadas las muestras, se cortaron longitudinalmente para la realización de DRX, y se pulieron mediante el mismo procedimiento que los FGM, para poder ser estudiadas mediante MEB. En estos composites la fuente de C podría ser tanto la resina acrílica como los polvos de Ni de partida.

5.6.1 MEB

En la *Figura 4.35*, se muestra la microestructura que presentan estos composites para la T_s=1300 °C, donde la aglomeración de los granos de Ni y ZrO₂ se debe principalmente a que los polvos fueron mezclados solo manualmente. Como puede apreciarse en la micrografía, los aglomerados de ZrO₂ están formados por pequeños granos con microporosidad, al igual que ocurría en los FGM, y los granos de níquel poseen un tamaño de alrededor de 50 µm. Además, se observa que se ha formado una especie de reacción en las zonas de contacto entre el Ni y la ZrO₂. En la *Figura 4.36* se muestran los perfiles de línea elementales del Ni, Zr e Y a través de una zona de reacción de aproximadamente 20 µm. Como puede observarse, la zona de reacción está compuesta por bandas claro-oscurs alternadas, que corresponden a las variaciones registradas en los perfiles de línea de los distintos elementos, donde un aumento de Zr e Y suele ir acompañado con una disminución de Ni y viceversa. En las muestras a 1100 y 1200 °C se observan características similares pero con un menor grado de reacción en los bordes de grano.

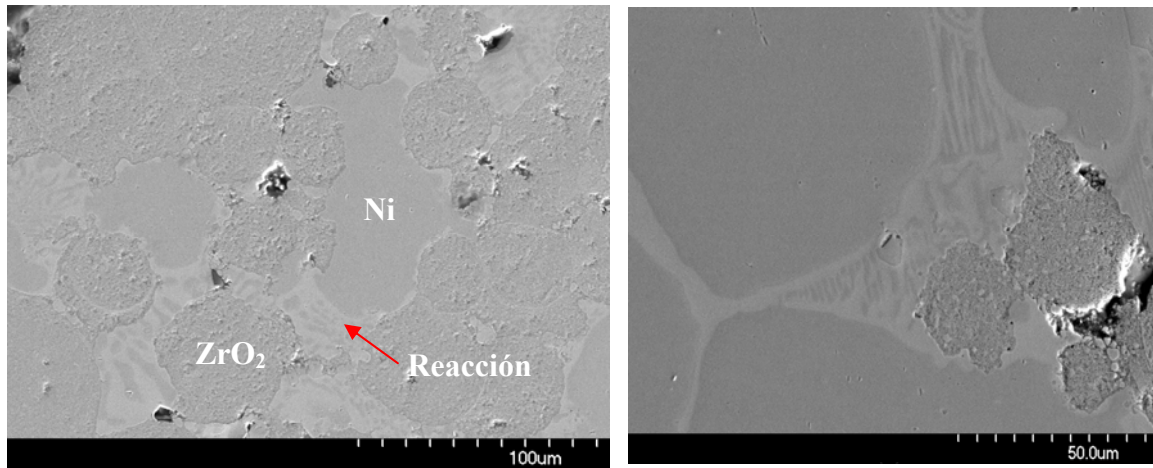


Figura 4.35: Micrografías obtenidos por MEB de los composites ZrO_2 -Ni sinterizados a 1300°C en las que se observa que existe reacción entre ambos.

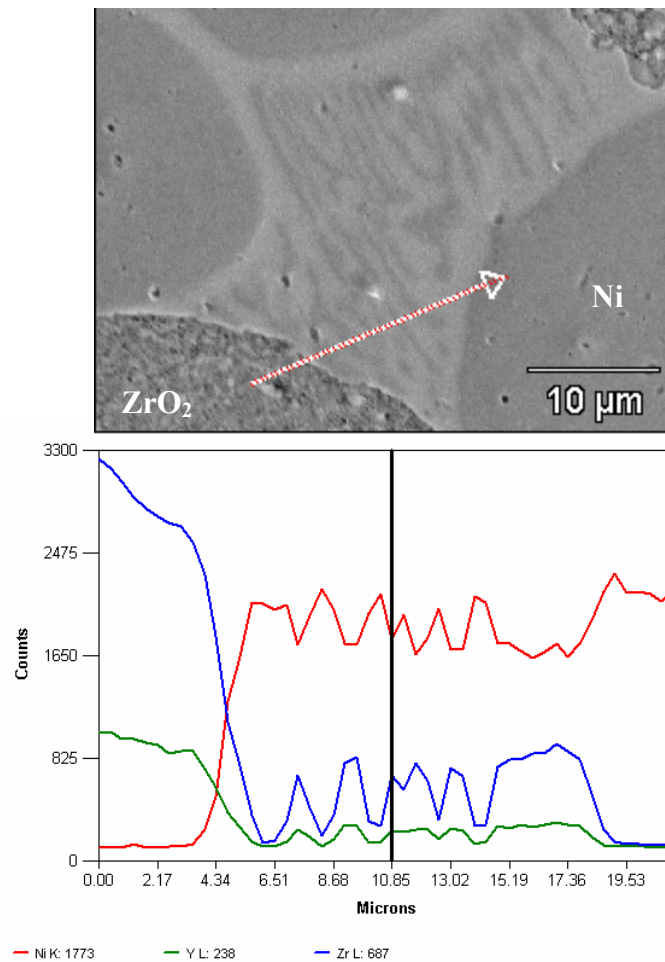


Figura 4.36: Perfiles de línea de Y, Zr y Ni sobre la flecha marcada en la zona de reacción (1300°C).

5.6.2 DIFRACCIÓN DE RX

Para comprobar si las especies que se forman coincidían con las detectadas en los materiales gradiente, se realizaron ensayos de difracción de RX, tanto en el núcleo de las muestras como en la superficie exterior en contacto con la atmósfera. Los difractogramas quedan recogidos en la *Figura 4.37*. Mientras que las especies encontradas en las muestras sinterizadas a 1100 y 1200 °C son idénticas, tanto en el interior de la muestra, difractograma (a), como en el exterior de la misma, difractograma (b). No ocurre lo mismo en los composites sinterizados a 1300 °C, cuyos difractogramas quedan recogidos en la parte inferior de la *Figura 4.37*, siendo los difractogramas (c) y (d) los obtenidos en el exterior e interior de la muestra respectivamente, para esta temperatura. A 1100 y 1200 °C, la especie de reacción que se forma en el exterior de la muestra es Ni_7Zr_2 mientras que en el interior se observa la formación de ZrC. Estos resultados parecen también soportar la idea de la formación de una fase líquida entre el ZrC y el Ni favore la formación del intermetálico Ni_7Zr_2 . A temperaturas de 1300 °C, por encima del eutéctico Ni-ZrC, ya solo aparece la fase intermetálica.

5.7 DUREZA Y POROSIDAD

Para determinar la dureza de las distintas capas que forman el material gradiente, se realizaron ensayos de micro-indentación. Los resultados de microdureza obtenidos quedan recogidos en la *Figura 4.38*, donde se representa la dureza frente a la concentración de circonita. Mientras que los valores de dureza de la capa de níquel casi no varían ni con la temperatura ni la presión, las capas que contienen circonita muestran mayor dureza al aumentar ambos parámetros, debido principalmente a que el grado de densificación aumenta.

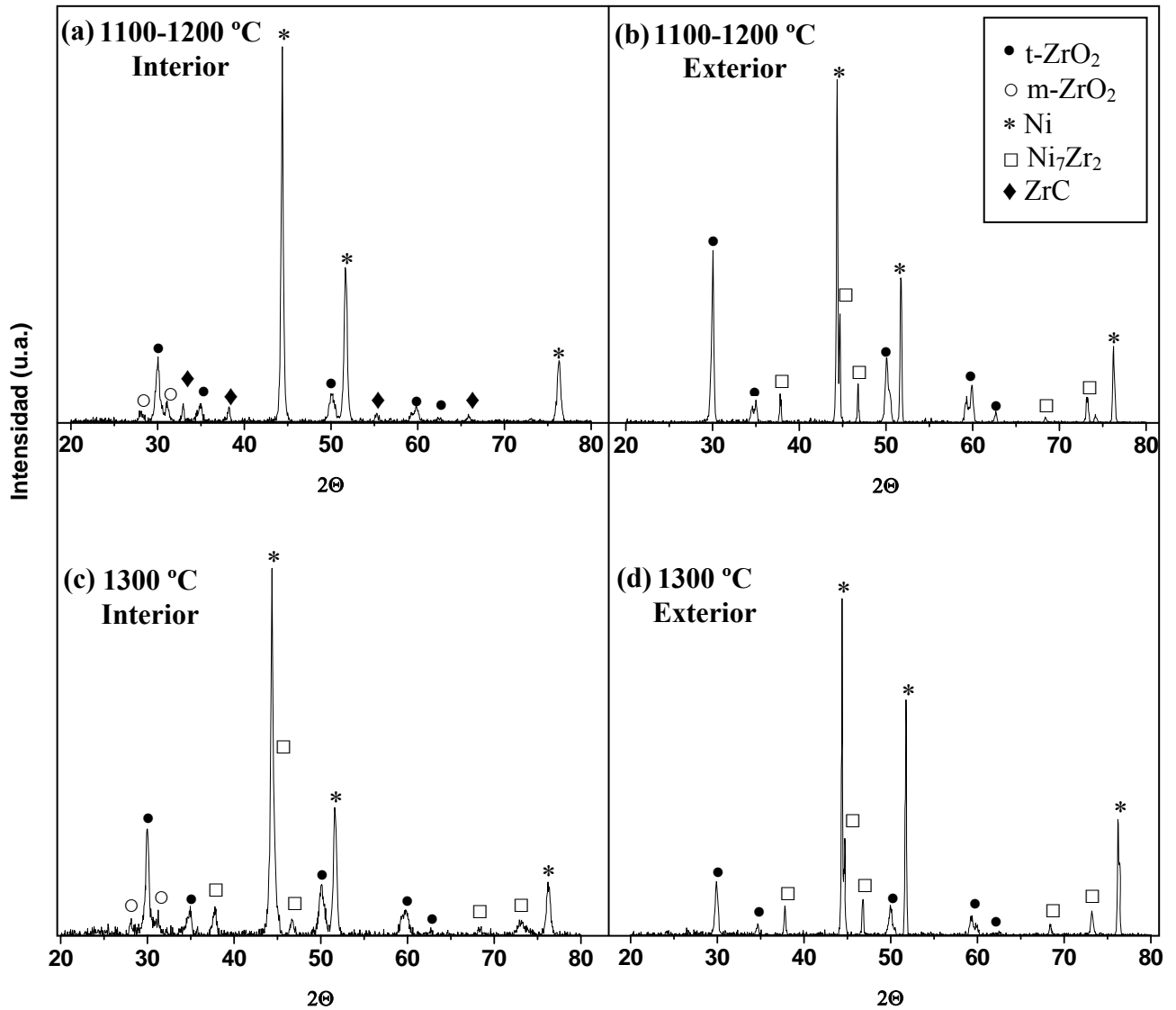


Figura 4.37: Difractogramas de los composites $\text{ZrO}_2\text{-Ni}$: (a) Zona interior de los composites a 1100 y 1200 °C, (b) Zona externa en contacto con la atmósfera de vacío a 1100 y 1200 °C, (c) Zona interior a 1300 °C, (d) Zona externa a 1300 °C

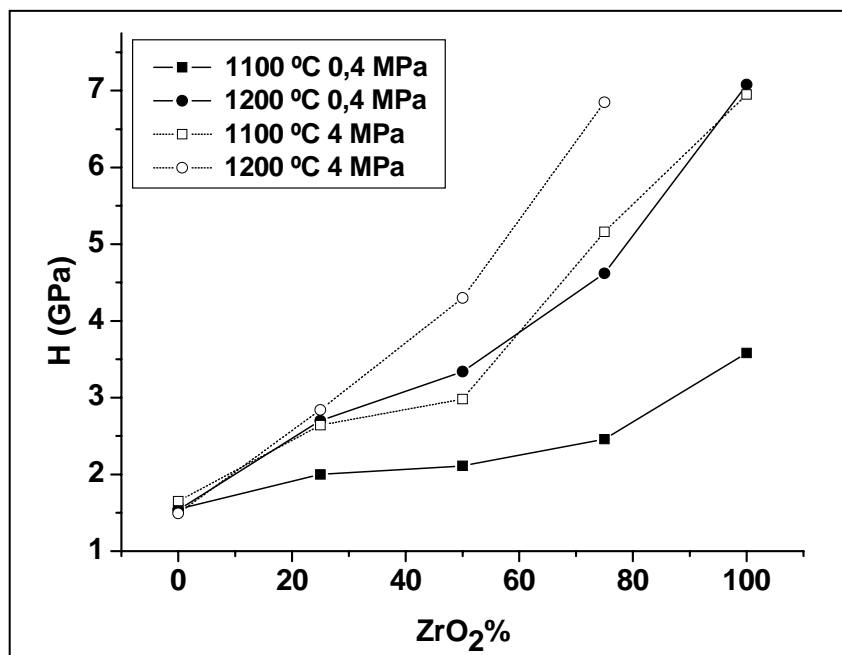


Figura 4.38: Representación de la dureza de las distintas capas del FGM frente a la concentración de circonia

Por otro lado, la porosidad se midió en uniones FGMs realizadas a 1100 y 1200 °C, a 0,4 MPa, mediante análisis de imagen. Para ello, se utilizaron tres micrografías de cada composición del FGM obtenidas por MEB a 5000 aumentos, en las que se midió el diámetro equivalente, que es el diámetro que poseería una esfera de área igual a la del objeto de medida. Debido al reducido tamaño de poro que presenta la capa de 100% ZrO₂, no se ha podido obtener un valor de la porosidad por este método. Los valores obtenidos para el resto de las capas se muestran en la *Tabla 4.7*, y como puede observarse, en general la porosidad disminuye al aumentar la temperatura. Por otro lado, para una misma temperatura de sinterización, la porosidad aumenta al hacerlo la concentración de ZrO₂, exceptuando la composición 75% ZrO₂ - 25% Ni, donde la porosidad es inferior al del resto de las capas.

Tabla 4.7: Porosidad obtenida por análisis de imagen de las distintas capas que forman el FGM en muestras unidas a 1100 y 1200 °C aplicando una presión de 0.4 MPa

Temperatura (°C)	Composición (Ni vol.%)	Porosidad
1100	100	4,6 ± 0,5
	75	11 ± 1
	50	13 ± 3
	25	10 ± 1
	0	-----
1200	100	5,4 ± 0,5
	75	8,5 ± 0,5
	50	12 ± 1
	25	5 ± 1
	0	----

Con objeto de poder estimar la porosidad real de estos FGMs, se recurrió a expresiones que relacionan la porosidad con la dureza de un material:⁽¹¹²⁾

$$\frac{H}{H_0} = e^{-\beta\theta} \quad (4.13)$$

$$\frac{H}{H_0} = (1 - \theta)^2 e^{-\beta\theta} \quad (4.14)$$

las cuales son funciones de tipo exponencial, y donde H representa la dureza del material, H_0 la dureza con porosidad nula, θ la porosidad y β una constante que depende del material. La H_0 para cada capa de composición diferente del FGM se calculó utilizando la regla de las mezclas:

$$H_0 = X_{Ni} \cdot H_{Ni} + (1 - X_{Ni}) \cdot H_{ZrO_2} \quad (4.15)$$

donde X_{Ni} es la fracción volumétrica de cada uno de los componentes, y H_{Ni} y H_{ZrO_2} las durezas de la circona y el níquel densos. El valor de H_{ZrO_2} utilizado para la circona densa

fue de 12,3 GPa.⁽¹¹³⁾ Considerando la variabilidad que existe en los valores de la dureza de los metales, en función de los tratamientos térmicos y mecánicos, se escogió para H_{Ni} la microdureza medida en una lámina de Ni de 50 μm de espesor previamente tratada bajo las mismas condiciones de presión y temperatura utilizadas en el proceso de unión del FGM. El valor medido fue de $2,0 \pm 0,1$ GPa. En la *Tabla 4.8* se recogen los valores de H_0 obtenidos utilizando la ecuación (4.15) y las durezas descritas para el Ni y la ZrO_2 .

Tabla 4.8: Dureza teórica (H_0) calculada a partir de la regla de las mezclas

Composición (vol.% Ni)	H_0 (GPa)
100	2,0
75	4,6
50	7,2
25	9,7
0	12,3

Debido a que los valores de porosidad obtenidos por análisis de imagen (*Tabla 4.7*) no tienen en cuenta la contribución de la microporosidad de la ZrO_2 , estando por lo tanto dichos valores asociados principalmente a la porosidad que presenta el Ni, solo se tuvieron en cuenta los datos de la capa de 100% Ni para la estimación del parámetro β , a partir de las expresiones (4.13) y (4.15). Así se obtuvieron, mediante ajuste de mínimos cuadrados, los valores de 5 y 2.6 para β , según se utilizaran las expresiones (4.13) y (4.14), respectivamente. Conocido el parámetro β , se puede calcular la porosidad del resto de las capas utilizando las mismas expresiones (4.13) y (4.14). Si se representan θ frente H/H_0 para los FGM obtenidos a las temperaturas de 1100 y 1200 $^{\circ}\text{C}$, a 0.4 MPa (*Tabla 4.7*) puede observarse que se obtienen valores similares en ambos casos, lo cual valida el procedimiento utilizado (*Figura 4.39*).

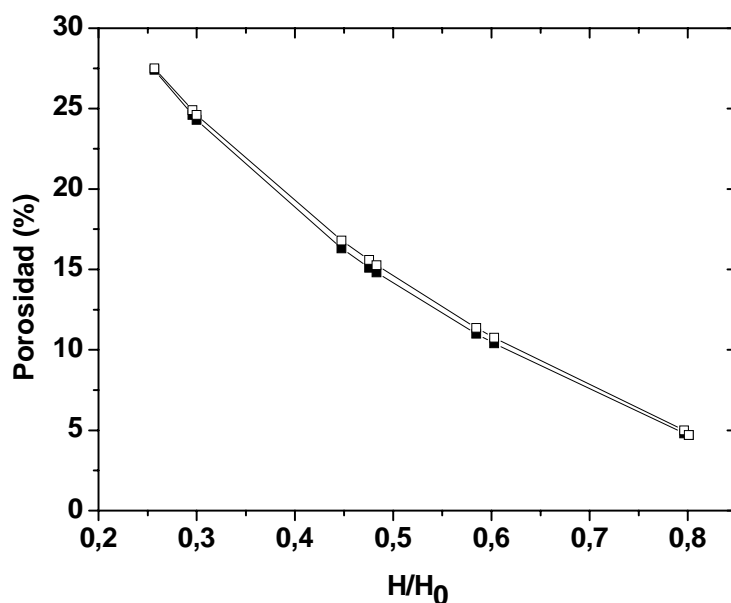


Figura 4.39: Representación de la dureza relativa frente a la porosidad obtenida a partir de las ecuaciones (4.13) y (4.14), para los FGM obtenidos a 1100 y 1200 °C, a 0.4 MPa.

En la *Tabla 4.9* se recogen los valores de porosidad obtenidos para cada capa del FGM a ambas temperaturas, utilizando la expresión (4.14). Como se puede comprobar, el aumento de temperatura incide de manera muy importante en la reducción de la porosidad, especialmente en aquellas capas que poseen un elevado contenido de ZrO_2 , ya que en las composiciones 75 y 100% de ZrO_2 el valor de la porosidad se ha reducido en un 50%. Sin embargo, la porosidad de la capa 100% Ni presentan valores similares para ambas temperaturas. Si se compara las porosidades de las distintas composiciones mixtas para una misma temperatura de unión, se observa que ésta aumenta al hacerlo la concentración de ZrO_2 .

Debido a que la porosidad de cada capa obtenida mediante análisis de imagen está asociada principalmente con el níquel, como ya se ha mencionado, se puede manipular los datos de porosidad obtenidos por la medida de microdureza para extraer la porosidad de la fase Ni, y así, compararla con los datos de análisis de imagen. En concreto:

$$\theta_{Ni} = \theta_{Total} - \theta_{ZrO_2} \cdot \chi_{ZrO_2} \quad (4.16)$$

donde X_{ZrO_2} es la fracción en volumen de circonita en cada capa y θ_{ZrO_2} es la porosidad de la capa de circonita 100% para cada temperatura, siendo su valor 0,25 y 0,11 para 1100 y 1200 °C respectivamente (*Tabla 4.9*).

Tabla 4.9: Porosidad calculada a partir de la expresión (4.14) para las capas del FGM a 1100 y 1200 °C

Temperatura (°C)	Composición (vol.% Ni)	Porosidad (vol.%)
1100	100	4,7
	75	16,8
	50	24,6
	25	27,5
	0	24,9
1200	100	5,0
	75	10,7
	50	15,6
	25	15,3
	0	11,4

En la *Figura 4.40* se muestran los valores de porosidad de las distintas composiciones obtenidos experimentalmente, mediante análisis de imagen, en comparación con los conseguidos aplicando las expresiones (4.13) y (4.14) tanto a 1100 como a 1200 °C. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que es posible estimar la porosidad de este tipo de capas utilizando cualquiera de las dos expresiones matemáticas aplicadas, ya que los valores conseguidos son muy similares a los medidos experimentalmente.

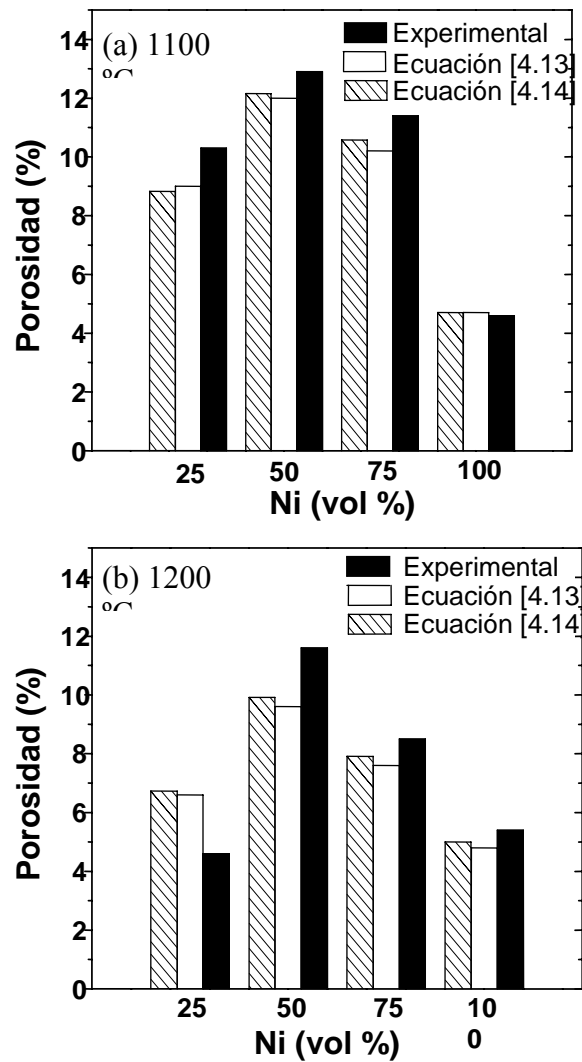


Figura 4.40: Comparación de los valores de porosidad asociadas a la fase Ni de las distintas capas que forman el FGM en función de la concentración de níquel para las distinta expresiones (a) 1100 °C y (b) 1200 °C

La porosidad total de las muestras unidas tras aplicar una presión de 4 MPa, utilizando la expresión (4.14), se comparó con los valores obtenidos anteriormente para las muestras unidas a 0,4 MPa. La representación de dichos resultados se recoge en la *Figura 4.41*, donde el aumento de presión (de 0,4 a 4 MPa) conduce a una mejora importante en la densificación de las capas. Para conseguir que éstas posean una porosidad inferior al 10% es necesario aplicar una temperatura de 1200 °C y 4 MPa de presión

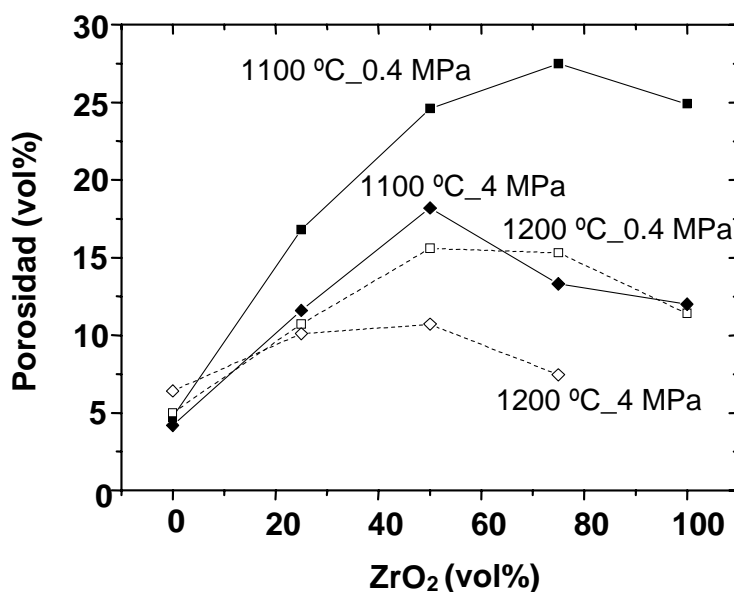


Figura 4.41: Porosidad total de las distintas capas del FGM en función de la concentración de circonia, calculadas a partir de la expresión (4.14)

5.8 RESISTENCIA MECÁNICA DE LOS FGM

Al igual que en el caso del nitruro de silicio (sección 5.6.2 del capítulo 3), se sometieron las uniones FGM a ensayos de rotura en cizalla para evaluar la resistencia mecánica que presentan.

En primer lugar, se mecanizaron probetas de ZrO₂ sinterizadas de dimensiones 15 mm x 6 mm x 4 mm, en las que se les proyectó en la mitad de la superficie. Las temperaturas de unión aplicadas fueron de 1100 y 1200 °C, bajo una presión de contacto de 0.4 MPa. Las resistencias obtenidas se encuentran recogidas en la *Tabla 4.10*, en donde se puede observar que la resistencia a la rotura aumenta en un 66% al hacerlo la temperatura de unión de 1100 a 1200 °C. Esto puede ser debido a dos factores, primero, el descenso de la porosidad en el FGM a 1200 °C, y segundo, la formación de una mejor unión interfacial a esta temperatura, ya que las muestras unidas a 1100 °C rompían por una de las dos intercaras de unión, mientras que en las uniones a 1200 °C, la ruptura comenzaba por la

esquina de la intercara ZrO_2 sinterizada/Capa 100% ZrO_2 hasta que finalmente se producía la rotura de la pieza cerámica

En la *Figura 4.42* se muestran las superficies de fractura a ambas temperaturas de unión, así como un esquema de la forma de fractura. Las muestras unidas a 1100 °C rompen todas ellas por alguna de las intercaras creadas (*Figura 4.42 a*). Sin embargo, en las uniones a 1200 °C la rotura de las mismas comienza en los bordes, la propagación tiene lugar por la interfaz ZrO_2 sinterizada/Capa 100% ZrO_2 , hasta que se produce la ruptura por la cerámica, tal y como se muestra en la *Figura 4.42*. A 1100 °C, la superficie de fractura que se observa en la micrografía corresponde a la capa de composición 100% Ni, mientras que a 1200°C, la superficie corresponde a la capa 100% ZrO_2 , donde además, se observan restos de la otra pieza de ZrO_2 fracturada adheridos al FGM.

Tabla 4.10: Resistencia mecánica obtenida tras realizar ensayos de cizalla para las uniones de ZrO_2 /FGM/ ZrO_2 a 1100 y 1200 °C

Temperatura Unión	Resistencia Mecánica (MPa)
1100 °C	12 ± 3
1200 °C	20 ± 4

Si comparamos estos valores con los obtenidos en las uniones utilizando láminas de Ni, son un 50% inferiores (*Figura 4.11*), debido principalmente a que la presión de contacto aplicada en los FGM fue de 0.4 MPa, muy inferior a la utilizada en el caso de las láminas, que fue de 20 MPa.

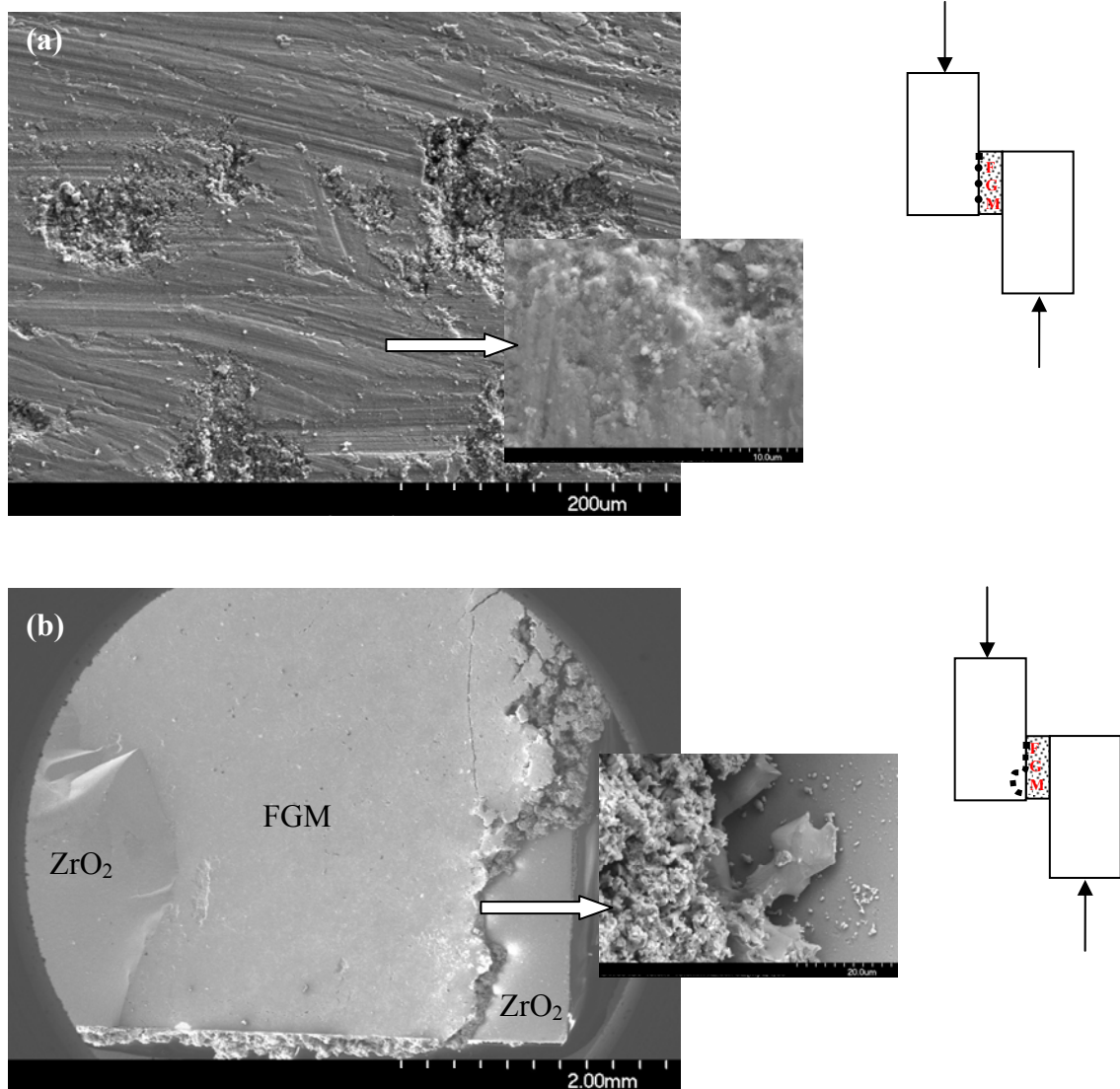


Figura 4.42: Superficies de fractura de las muestras $\text{ZrO}_2/\text{FGM}/\text{ZrO}_2$ a: (a) 1100 °C y (b) 1200 °C. Junto a las mismas, representación del modo de rotura que presentan

5.9 UNIONES ENTRE COMPONENTES ZrO_2 Y Ni MEDIANTE FGM Y OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Una vez estudiado el comportamiento de los FGM como medio de unión entre dos piezas sinterizadas de ZrO_2 , se realizaron ensayos de unión entre piezas de ZrO_2 y Ni denso, mediante el mismo método de aerografía de suspensión de polvos.

Tanto las piezas de ZrO_2 sinterizada, como las suspensiones para la obtención del material gradiente, se prepararon siguiendo el mismo procedimiento descrito en las secciones anteriores. Por otro lado, las piezas de Ni denso se obtuvieron mecanizando una barra de níquel de 12,7 mm de diámetro del 99,98% de pureza (Goodfellow, Cambridge Limited, UK) en probetas de 9 mm x 9 mm x 5 mm. Las características del níquel utilizado, según el fabricante, se muestran en la *Tabla 4.11*.

Tabla 4.11: Características del níquel denso

	Ni
Densidad ($g.cm^{-3}$)	8,9
Temperatura fusión ($^{\circ}C$)	1453
Calor específico a 25 $^{\circ}C$ ($J.K^{-1}.Kg^{-1}$)	444
Coefficiente de Expansión Térmica de 0-100 $^{\circ}C$ ($10^{-6} K^{-1}$)	13,3
Conductividad Térmica de 0-100 $^{\circ}C$ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	90,9
Principales Impurezas (ppm): Co (8), Cr (8), Cu (10), Fe (10), Mg (10), Mn (10), Si (8), Ti (10), C (70), S (10)	

En la *Figura 4.43* se recoge un esquema de la disposición de las distintas capas que forman el material gradiente entre las piezas de circonia y níquel. Por otro lado, el ciclo térmico utilizado fue el mismo que en caso de las uniones ZrO_2 /FGM/ ZrO_2 , recogido en la *Figura 4.21*. Cuando la presión de contacto aplicada era de 0,4 MPa, tanto a 1100 como a 1200 $^{\circ}C$, no se producía unión entre las piezas de Ni y ZrO_2 , quedando el FGM unido

exclusivamente a la pieza de Ni. Al aumentar la presión a 4 MPa, las piezas de níquel denso sufrían bastante deformación, con lo que se desestimó este valor para futuros ensayos. Con el fin de conseguir estas uniones, se realizaron distintas pruebas en los que se modificó la estructura gradiente entre las piezas de circona y níquel. Por un lado, se eliminaron las capas 100% ZrO₂ y 100% Ni, y por otro, se realizaron ensayos en los que se aplicó únicamente polvos de Ni o una mezcla de Ni-ZrO₂ al 50% en volumen. En estos casos, siempre se produjo la unión en ambas intercaras.

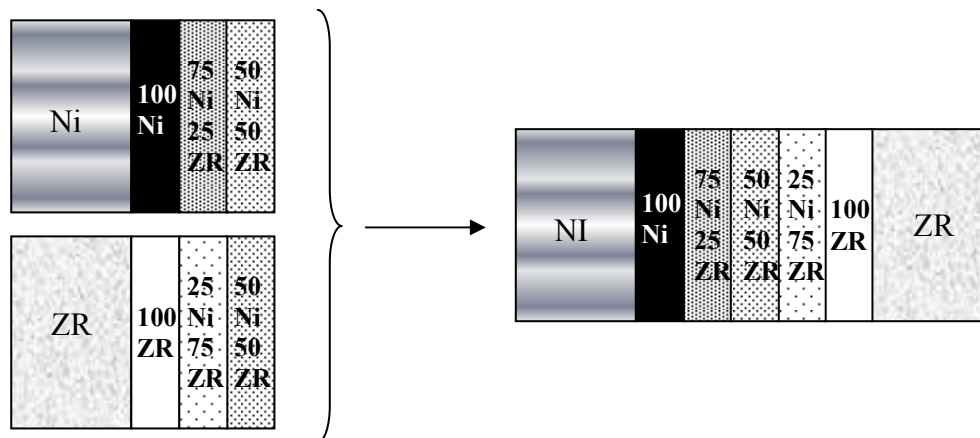


Figura 4.43: Esquema de la disposición del material gradiente entre las piezas de ZrO₂ sinterizada y Ni denso

5.9.1 MICROESTRUCTURA

En la *Figura 4.44* se recoge la micrografía de una muestra obtenida tras realizar un ensayo de unión entre piezas de ZrO₂ y Ni densos, a la temperatura de 1100 °C y 0,4 MPa de presión, utilizando cinco capas de composición gradual Ni/ZrO₂. Como se observa, la unión entre ambas piezas no ha tenido lugar, y tanto a 1100 como a 1200 °C, la rotura se produce por la intercara ZrO₂ sinterizada/Capa 100% ZrO₂, quedando el FGM, de 660 μm de espesor en este caso, adherido al sustrato de Ni.

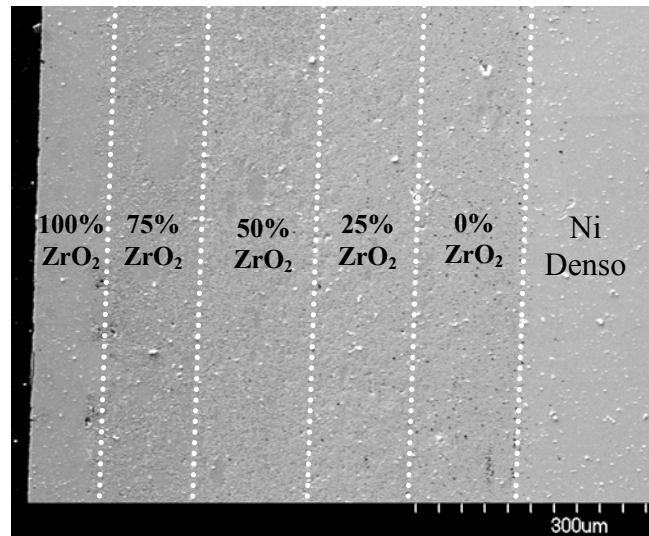


Figura 4.44: Recubrimiento de FGM sobre pieza de Ni denso a 1100 °C y 0.4 MPa.

Cuando estos ensayos se llevaron a cabo utilizando como medio de unión una suspensión de polvos de Ni, una mezcla de Ni/ZrO₂ al 50% en volumen, o un FGM en el que se había eliminado las capas 100% ZrO₂ y 100% Ni, sí que se producía unión entre las piezas densas. Esto indica que en las uniones en las que utilizaron 5 capas de material gradiente, las tensiones residuales generadas en el proceso de enfriamiento eran lo suficientemente elevadas como para conducir al fallo de la unión. En las *Figura 4.45* y se recogen dos micrografías de uniones ZrO₂/Ni obtenidas a 1200 °C, mediante la utilización de una suspensión de Ni/ZrO₂ al 50% y de un material gradiente constituido por tres capas graduales de composición 75-25, 50-50 y 25-75 de Ni-ZrO₂, respectivamente. Como puede comprobarse, en ambos casos se ha producido la unión entre los dos substratos y, además, no se observan fracturas en la parte cerámica.

Debido al modo de fallo de unión observado entre piezas densas de Ni y ZrO₂ cuando se utilizan un FGM constituido por cinco capas de composición gradual, se puede considerar este procedimiento como una nueva vía de obtención de recubrimientos. Las características morfológicas de estos recubrimientos, y en especial su conductividad térmica, serán analizados en los apartados siguientes.

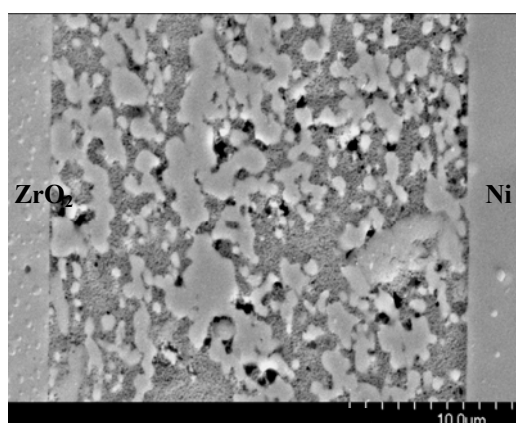


Figura 4.45: Micrografía obtenida por MEB de uniones ZrO_2/Ni a 1200 °C utilizando una mezcla Ni- ZrO_2 al 50% en volumen

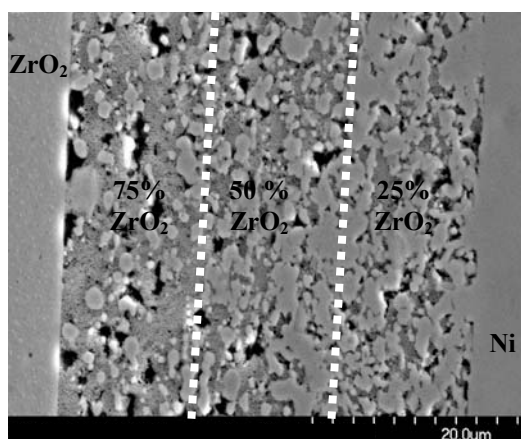


Figura 4.46: Micrografía obtenida por MEB de uniones ZrO_2/Ni a 1200 °C utilizando un FGM constituido por tres capas: 75% ZrO_2 -25% Ni, 50% ZrO_2 -50% Ni y 25% ZrO_2 -75% Ni

5.9.2 DUREZA Y POROSIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

Al igual que en las uniones $\text{ZrO}_2/\text{FGM}/\text{ZrO}_2$, la porosidad de las distintas capas que forman el recubrimiento se calculó aplicando la expresión (4.15). Para ello, previamente se obtuvieron los valores de dureza mediante ensayos de microindentación, bajo las mismas condiciones que fueron recogidas anteriormente en el apartado 5.7. En la Figura 4.47 se recogen varios ejemplos de las impresiones de indentación generadas en

nuestras tratadas a 1100°C, donde se observa como su tamaño aumenta al hacerlo la concentración de ZrO_2 . Este comportamiento solo puede explicarse por una alta porosidad en la fase ZrO_2 . Además, cabe destacar que en las capas de 75 y 50% de ZrO_2 aparecen ciertas grietas alrededor de las huella de indentación.

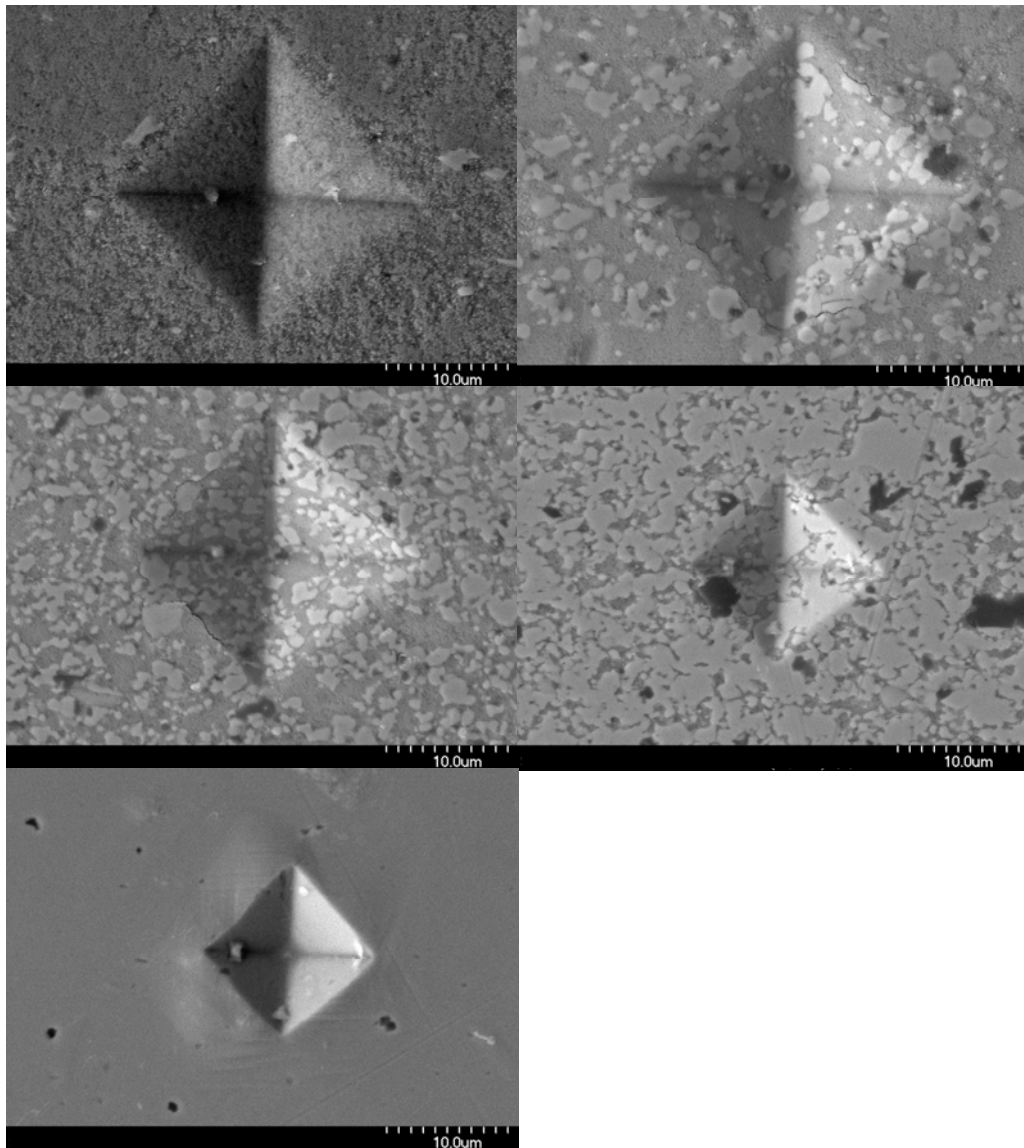


Figura 4.47: Impresiones de microdureza de las distintas capas de ZrO_2/Ni que forman el recubrimiento a 1100 °C: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 (de izquierda a derecha y de arriba a abajo)

Los valores de dureza obtenidos se representan en la *Figura 4.48*, donde se puede observar que mientras a 1200 °C la dureza de las capas que forman el recubrimiento son similares a las obtenidas en los FGM para la misma temperatura, a 1100 °C se produce una disminución en los valores de dureza de alrededor del 50%, haciéndose más acusada la diferencia al aumentar la concentración de ZrO_2 en las capas.

Una vez conocida la dureza, se calculó la porosidad de las distintas composiciones que forman el recubrimiento. En la *Figura 4.49* se muestran estos valores frente a la concentración de ZrO_2 . La porosidad que presentan estas capas es superior a la de las uniones $\text{ZrO}_2/\text{FGM}/\text{ZrO}_2$ (*Figura 4.41*), especialmente para las muestras obtenidas a 1100 °C, donde los valores son superiores en un 50%. Tanto el aumento de la porosidad, como la disminución de la dureza, puede deberse principalmente a dos hechos: el desarrollo de tensiones residuales en el proceso de sinterización y unión, como consecuencia del sustrato de níquel, y a la pobre transferencia de presión durante el proceso de unión debido a la deformación de la pieza de níquel denso.

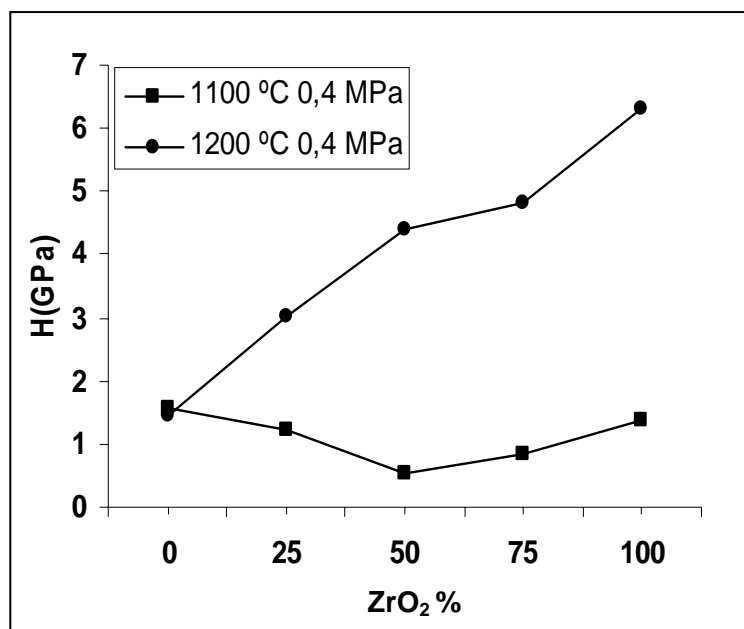


Figura 4.48: Representación de la dureza de las distintas capas del recubrimiento frente a la concentración de circona.

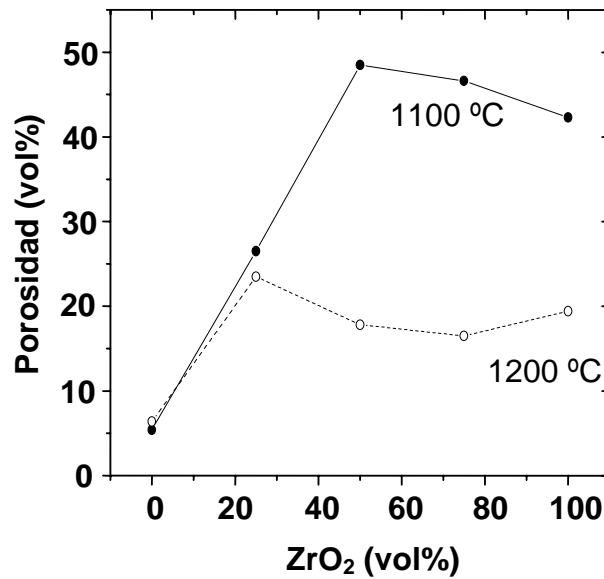


Figura 4.49: Porosidad de las distintas capas del recubrimiento en función de la concentración de circona, calculadas a partir de la expresión (4.14)

5.9.3 CONDUCTIVIDAD

Para estimar la conductividad de los recubrimientos de Ni/ZrO_2 , se utilizó la técnica del pulso láser. Este método destaca por su rapidez, por el amplio intervalo de temperaturas en que se puede realizar la medida (entre 20 y 2000 °C) y por el extenso rango de difusividades que abarca (entre 0,001 cm^2/s y 1 cm^2/s). Conocida la difusividad se puede determinar la conductividad del material a estudiar mediante la expresión (2.12) recogida en el capítulo 2.

La difusividad se midió en muestras cilíndricas de 12,7 mm de diámetro, en las que el sustrato de níquel tenía un espesor de aproximadamente 1 mm y el recubrimiento FGM de Ni/ZrO_2 medía $\sim 200 \mu m$ de grosor. Para obtener este tipo de recubrimientos se aprovechó la circunstancia de que las tensiones térmicas acumuladas en la intercara 100% ZrO_2/ZrO_2 densa del FGM producían una fractura totalmente limpia. De esta forma, se proyectó el FGM de 5 capas sobre piezas densas de Ni y ZrO_2 , siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en la sección 5.9, y el tratamiento de unión se realizó a 1100 °C y

con una presión de contacto de 0,4 MPa. Tras la deslaminación en la intercara ZrO_2 sinterizada/Capa 100% ZrO_2 , se obtenía el FGM totalmente adherido al sustrato de níquel. Paralelamente, se proyectó exclusivamente una capa de 100% ZrO_2 sobre el sustrato de Ni y ZrO_2 densa, bajo las mismas condiciones de unión de presión y temperatura. Al igual que ocurría en el caso anterior, se separaron por la intercara ZrO_2 sinterizada/Capa 100% ZrO_2 , obteniéndose finalmente la pieza de Ni recubierta con una capa de ZrO_2 . Esta muestra, con el recubrimiento de ZrO_2 , se utilizó también para determinar la conductividad térmica. Por último, también se realizaron medidas de difusividad térmica de una pieza de Ni, utilizada como patrón, del mismo tipo y espesor que las empleadas en las uniones.

En la *Figura 4.50*, se muestra un esquema de las tres muestras utilizadas y la dirección en que incidía el láser. Todos los ensayos se realizaron en atmósfera de argón, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 a 700 °C. Se realizaron tres medidas válidas de difusividad para cada temperatura. Los valores de difusividad se obtuvieron aplicando el método de Degiovanni,^(114,115) implementado en el software del equipo.

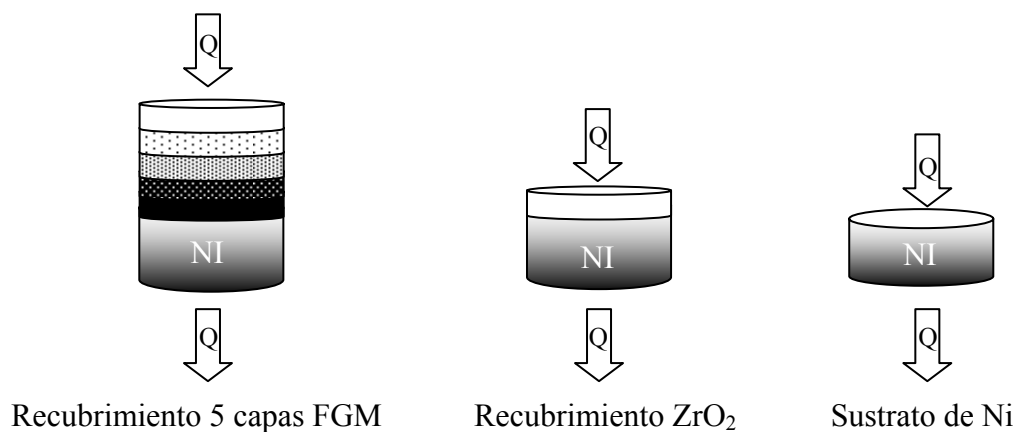


Figura 4.50: Representación esquemática de las muestras utilizadas en la medida de la difusividad térmica, indicando la dirección del flujo de calor

En la *Figura 4.51*, se representan los valores de difusividad térmica para la muestra de Ni en función de la temperatura. Como puede observarse, a 300 °C se produce un cambio brusco en el comportamiento térmico de este material, ya que la difusividad comienza a aumentar a partir de esa temperatura. Esto puede ser debido a que los valores de C_p de este material⁽¹¹⁶⁾ presentan un cambio similar en el intervalo de temperaturas comprendido entre los 300 y 400 °C, tal y como se muestra en la *Figura 4.52*.

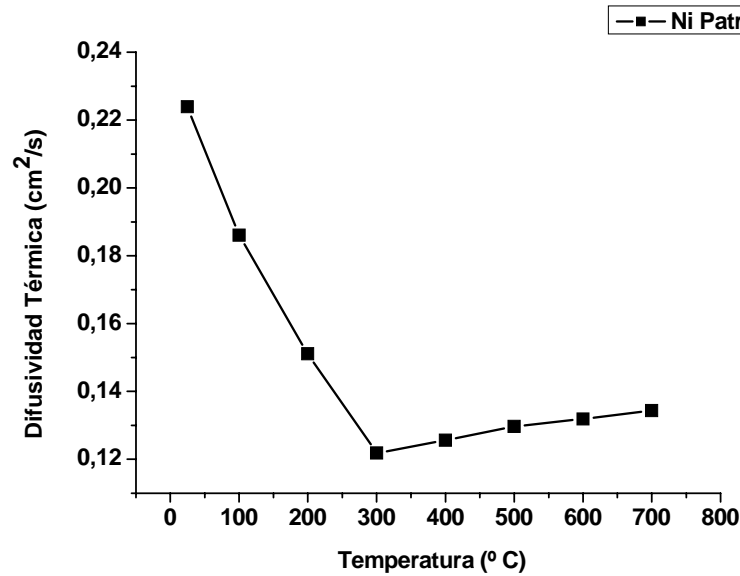


Figura 4.51: Difusividad térmica en función de la temperatura del sustrato de níquel

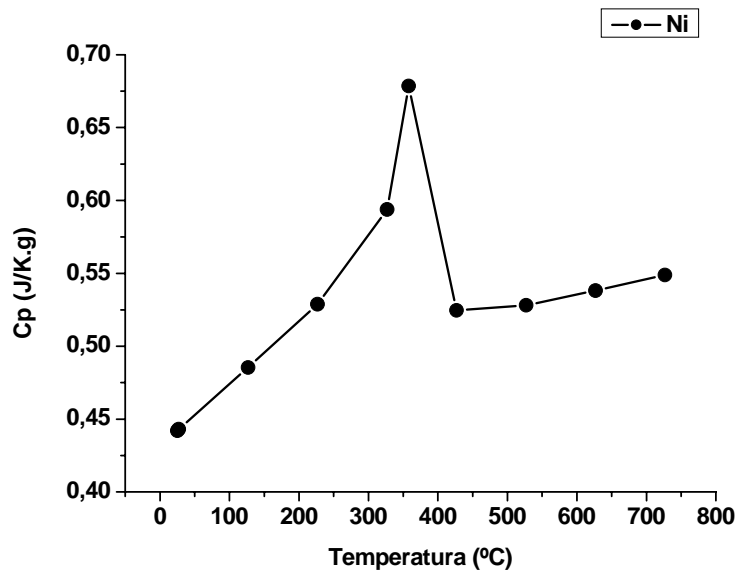


Figura 4.52: Representación de los valores de C_p del Ni frente a la temperatura⁽¹¹⁶⁾

Con los valores de difusividad, y conociendo el calor específico y la densidad del material, se puede calcular la conductividad del sustrato de Ni patrón aplicando la expresión (2.12). La conductividad térmica obtenida para el sustrato de Ni a 25 °C es de 90 W.m⁻¹.K⁻¹, valor que se encuentra en concordancia con los recogidos en la literatura.⁽¹¹⁷⁾ Como se muestra en la *Figura 4.53*, la conductividad disminuyen con la temperatura hasta ~ 400 °C, y a partir de esta temperatura, muestra un ligero incremento. Este hecho coincide con los cambios observados en la difusividad y la C_p de este material en el intervalo de 300-400 °C, y están asociados con la transición de ferromagnético → paramagnético del Ni, con una temperatura de Curie de 358 °C.⁽¹¹⁷⁾

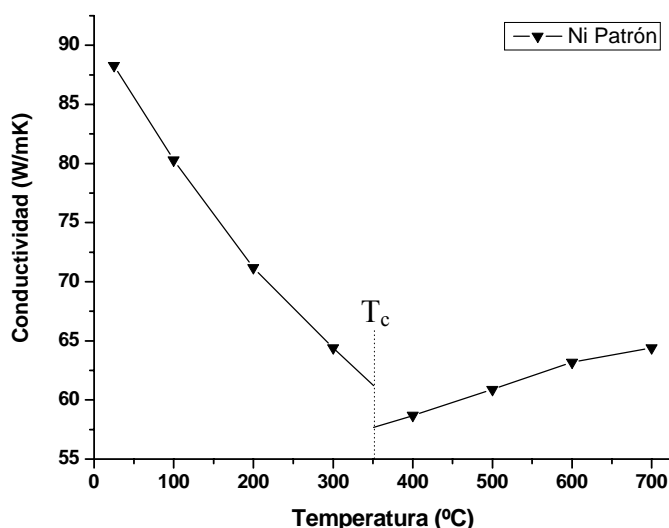


Figura 4.53: Conductividad térmica en función de la temperatura de la muestra de Ni patrón

Es conocido que en el caso del níquel la conducción térmica la realizan fundamentalmente los electrones, específicamente los electrones 4s, y no los fonones. En el estado ferromagnético, los momentos magnéticos están orientados formando dominios y, por lo tanto, la dispersión de los electrones se debe fundamentalmente a la interacción electrón-fonón. La dependencia de la conductividad térmica con la temperatura es entonces similar a la de los materiales dieléctricos, esto es T^{-1} . Por encima de la temperatura de Curie, los electrones de conducción térmica sufren la dispersión adicional electrón-electrón, lo que causa una resistividad térmica adicional, con un valor mínimo para la conductividad térmica a la temperatura de Curie. A temperaturas superiores a la T_c , la

conductividad térmica aumentará porque la velocidad media de los portadores aumenta y el calor específico también aumenta.

Una vez determinada la conductividad de níquel, se intentó estimar la conductividad de los recubrimientos aplicando modelos de bicapa,⁽¹¹⁸⁾ donde el sustrato de Ni fue considerado como una capa, y los recubrimientos de FGM o de ZrO_2 como la segunda capa. Para realizar este tipo de cálculos es necesario conocer de forma precisa el espesor de cada una de las capas, su densidad y calor específico, además de la difusividad efectiva medida para el sistema de dos capas y la del sustrato de Ni. La difusividad de los ensamblajes FGM/Ni y ZrO_2 /Ni se representa en la *Figura 4.54*, en función de la temperatura, tanto para el ciclo térmico de subida como de bajada. Como puede comprobarse, los valores de difusividad del conjunto FGM/Ni coinciden en ambos ciclos, prueba de que no existe degradación en la intercara recubrimiento/sustrato. Sin embargo, para la bicapa ZrO_2 /Ni se observa un aumento de la difusividad en el ciclo de bajada. Esto es debido a que, como se comprobó al retirar la muestra del horno, parte del recubrimiento se había separado durante el proceso de medida, lo que indica que las tensiones térmicas residuales son mayores en este ensamblaje.

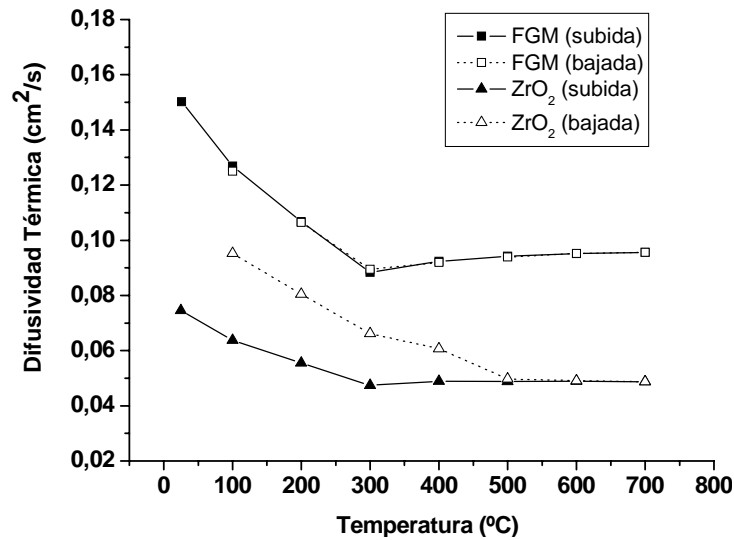


Figura 4.54: Difusividad térmica en función de la temperatura de los ensamblajes FGM/Ni y ZrO_2 /Ni, mostrando los valores obtenidos en el ciclo de subida y de bajada

Por otro lado, el espesor de cada capa se midió mediante microscopía electrónica de barrido, y la densidad de ambos recubrimientos, separados del sustrato, por inmersión en agua. Dichos valores quedan recogidos en la *Tabla 4.12*. En el caso del FGM, se calculó además la densidad efectiva mediante la expresión:

$$\rho_{FGM} = \sum_{i=1}^5 \frac{X_i}{X_T} \cdot \rho_i \quad (4.17)$$

donde X_i y ρ_i representan el espesor y la densidad de cada capa (obtenida de los ensayos de dureza) y X_T la densidad total del recubrimiento. En la *Tabla 4.13* se recogen los X y ρ de cada capa, esta última calculada a partir de la porosidad, Φ , de cada capa estimada tal y como se recoge en el apartado 5.9.2. En esta tabla, $\rho_{Teórica}$ representa la densidad teórica de cada una de las capas calculada aplicando la regla de las mezclas considerando los valores de densidad teórica de cada una de las fases, Ni y ZrO₂, y su porcentaje en volumen. La densidad obtenida para el FGM de esta forma fue de 5,3 g.cm⁻³, valor que concuerda plenamente con el medido mediante inmersión en agua.

Tabla 4.12: Valores de densidad y espesor de los recubrimientos de ZrO₂ y FGM proyectados sobre el sustrato de níquel.

UNION	ESPESOR (μm)		ρ _{Inmersión} (g.cm ⁻³)	
	<u>Recubrimiento</u>	<u>Ni</u>	<u>Recubrimiento</u>	<u>Ni</u>
FGM/Ni	190	1,97.10 ³	5,3	8,9
ZrO ₂ /Ni	200	1,62.10 ³	4,7	

Tabla 4.13: Porosidad, composición y densidades teórica y efectiva de las distintas capas que forman el FGM

COMPOSICIÓN (vol.% Ni)	X (μm)	Φ	Φ_{Niquel}	$\rho_{\text{Teórica}} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho (\text{g.cm}^{-3})$
100	49,8	0,054	0,054	8,9	8,4
75	34,3	0,265	0,21	8,2	6,0
50	31,3	0,485	0,55	7,5	3,8
25	34,3	0,466	0,60	6,7	3,6
0	40,3	0,423	---	6,0	3,5

Conocidos el espesor y la composición de cada capa, el calor específico del FGM se estimó a partir de los valores C_p reportados en la literatura para YSZ (4-5 moles% Y_2O_3), composición típicamente utilizada en barreras térmicas⁽¹¹⁹⁾ y el Ni,⁽¹¹⁶⁾ y de los correspondientes porcentajes (en peso) de cada una de estas fases. Los valores de C_p para el ZrO_2 y los calculados para el FGM se representan en función de la temperatura en *Figura 4.55*.

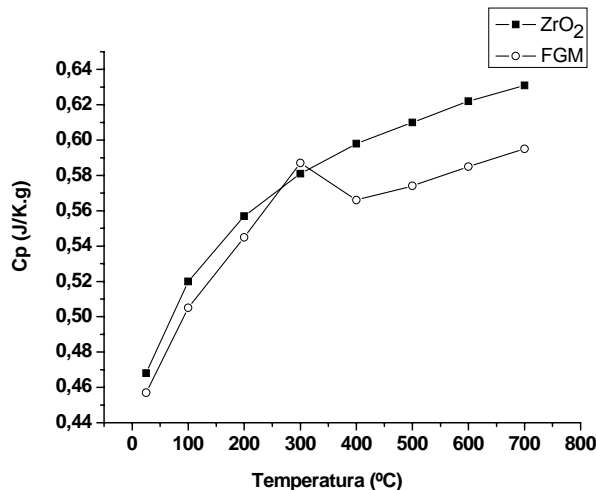


Figura 4.55: Representación de los valores de C_p frente a la temperatura de los recubrimientos de ZrO_2 y FGM

Finalmente, se estimó la conductividad térmica de los recubrimientos de ZrO_2 y FGM mediante la expresión (2.12). En la *Figura 4.56* puede comprobarse que la conductividad térmica para el recubrimiento de ZrO_2 no varía al aumentar la temperatura,

presentando un valor constante de $0,8 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, el cual, está en concordancia con los valores reportados para barreras térmicas de similar porosidad, 21% en este caso, que varían en un intervalo de 0,8 a $1,7 \text{ W/m.K.}^{(120)}$ Debido a la presencia de níquel, la conductividad estimada del FGM es superior a la que presenta el recubrimiento de ZrO_2 , en torno a $2.9 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, siendo también prácticamente constante con la temperatura.

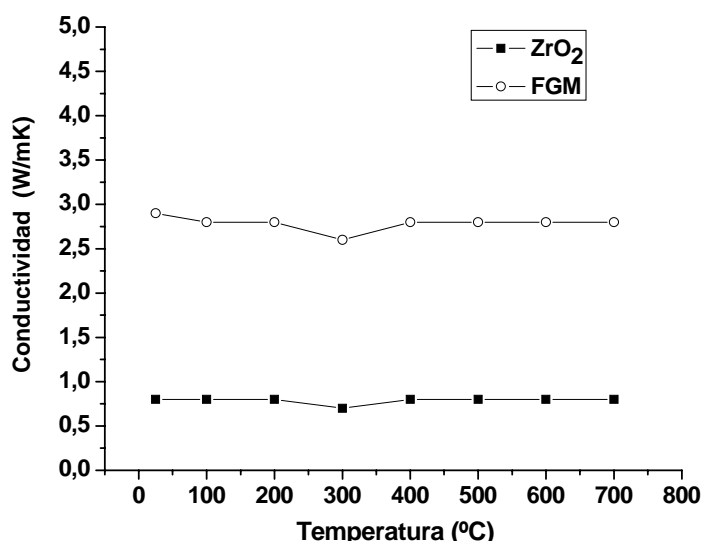


Figura 4.56: Conductividad térmica estimada para los recubrimientos de ZrO_2 y FGM sobre el sustrato de níquel, obtenidos mediante el modelo de dos capas

Una vez obtenida la conductividad térmica del FGM, se intentó modelar su comportamiento térmico. Esto nos permitirá, por un lado, estimar la conductividad térmica de las distintas capas y, por otro lado, establecer las bases para el diseño de nuevos FGMs con perfiles de conductividad definidos según las prestaciones térmicas buscadas. Para ello, se modeló al FGM como una estructura compuesta por cinco capas de composición gradual, con un espesor determinado (*Tabla 4.12*), y en la que el flujo de calor es perpendicular a las capas. Cada capa del FGM se consideró formada por dos fases porosas, Ni y ZrO_2 , en las proporciones indicadas en la *Tabla 4.13*. La fracción de porosidad asociada a la fase de ZrO_2 se asumió constante e igual a la porosidad de la capa 100% ZrO_2 , esto es de 0.42, mientras que la porosidad de la fase Ni (Φ_{Niquel}) en cada capa se calculó restando de la total la correspondiente a la fase ZrO_2 :

$$\phi_{Niquel(i)} = \frac{\phi_i - V_{ZrO2(i)} \cdot \phi_{ZrO2(i)}}{V_{Niquel(i)}} \quad (4.18)$$

donde V representa la fracción volumétrica y Φ la porosidad. Los resultados obtenidos en recogen en *Tabla 4.13*. A partir de estos valores se calculo la conductividad térmica de la fase de Ni usando una regla de mezclas simple:⁽¹²¹⁾

$$K_{Niquel(i)} = K_{Niquel}^0 \cdot (1 - \phi_{Niquel}) + K_{Ar} \cdot \phi_{Niquel} \quad (4.19)$$

siendo K_{Niquel}^0 la conductividad térmica medida para el substrato denso de níquel (88 W.m⁻¹K⁻¹ a 25 °C) y K_{Ar} la conductividad del argón atrapado en los poros.⁽¹²²⁾ La conductividad térmica para la fase ZrO₂ se asumió igual a la del recubrimiento de ZrO₂ poroso, o sea, 0,8 W.m⁻¹K⁻¹. Para cada capa, la conductividad térmica K_{ef} se estimó utilizando la expresión de Maxwell:⁽¹²¹⁾

$$\frac{K_{ef}}{K_0} = \frac{1 + 2\chi - 2V \cdot (\chi - 1)}{1 + 2\chi + V \cdot (\chi - 1)} \quad (4.20)$$

donde K_0 la conductividad de la fase continua y $\chi = K_0/K_I$, siendo K_I la conductividad de la fase dispersa y V su fracción en volumen. De acuerdo con las observaciones de la microestructura del FGM, la fase Ni estaba interconectada en la capas con contenidos $\geq 50\%$, lo que no estaba claro en la capa del 25% de Ni. Por tanto, para las capas de 75Ni/25ZrO₂ y 50Ni/50ZrO₂, se consideró el Ni como la fase continua, mientras que en la capa 25Ni/75ZrO₂ se modelaron ambos supuestos, es decir, tomando el Ni como fase continua y dispersa. En la *Figura 4.57* se representa la conductividad térmica estimada para cada composición obtenida según la expresión (4.20)

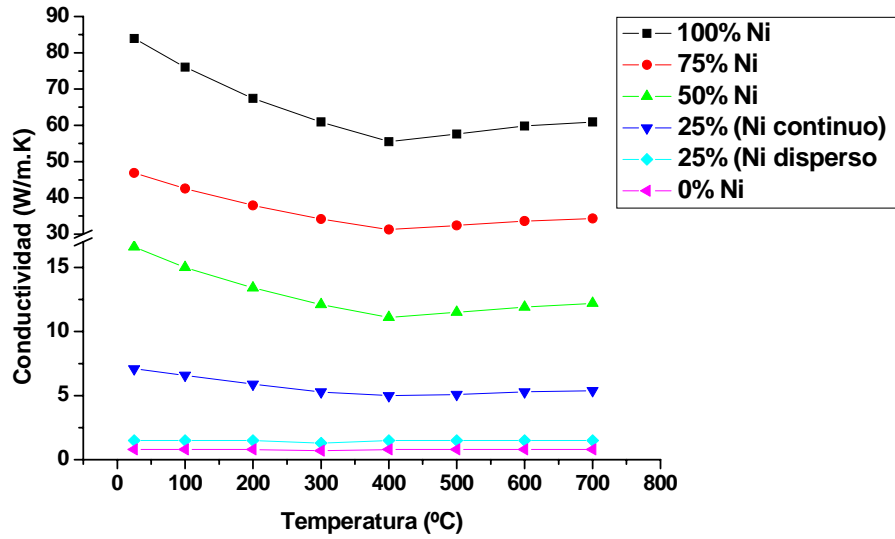


Figura 4.57: Conductividad térmica de las distintas composiciones que forman el FGM en función de la temperatura, obtenidas a partir de la expresión (4.20)

Finalmente, para confirmar la validez del modelo desarrollado, se calculó la conductividad efectiva del FGM en función de la temperatura, introduciendo los valores modelados para cada capa (*Figura 4.57*) en la expresión correspondiente a la conductividad efectiva de un circuito de resistencias térmicas en serie, esto es:⁽¹²¹⁾

$$\frac{l}{K_{ef}(T)} = \sum_{i=1}^5 \frac{X_i}{K_{i_ef}(T)} \quad (4.21)$$

siendo X_i el espesor de cada una de las capas del FGM. De esta expresión se obtendrán dos curvas, una considerando para la capa 75Ni/25ZrO₂ los valores obtenidos asumiendo el Níquel continuo, y otra curva tomando los valores con la ZrO₂ como fase continua. Los resultados obtenidos se muestran gráficamente en la *Figura 4.57*, junto con los valores obtenidos de las medidas experimentales eliminando la contribución del sustrato. Como puede observarse, todos los valores están relativamente próximos entre sí, siendo el

modelo con Ni en fase continua el que más se aproxima a los valores obtenidos experimentalmente.

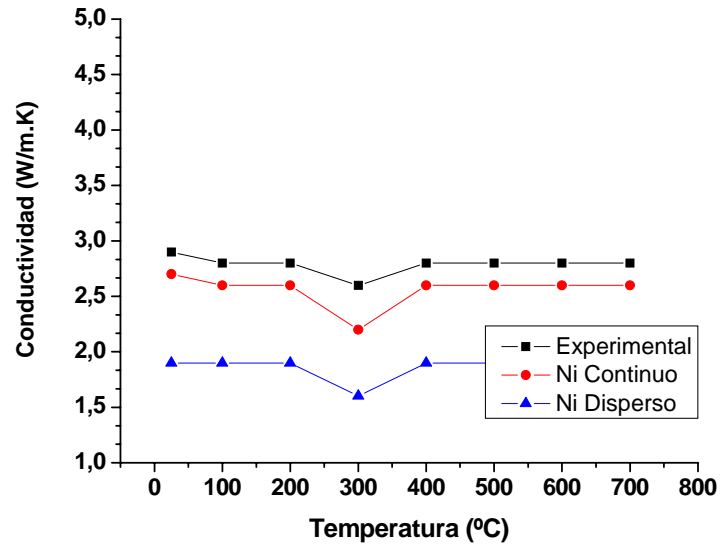


Figura 4.58: Comparación de los valores de conductividad térmica del FGM obtenidos experimentalmente frente a los conseguidos mediante la expresión de Maxwell, tomando en la composición 75% ZrO_2 -25% Ni el níquel como fase continua y dispersa.

6. CONCLUSIONES

Del estudio de uniones y recubrimientos FGM de Ni-ZrO₂ se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se pueden obtener uniones de materiales densos de 3Y-ZrO₂ utilizando láminas de níquel a 1050 y 1150 °C, donde no se observan especies de reacción en la intercara debido a la poca reactividad que existe entre ambos materiales. Por otro lado, la presión juega un papel fundamental, ya que solo se obtiene continuidad en las intercaras en aquellas muestras cuya unión se llevó a elevadas presiones (50 MPa).

2. Mediante aerografía secuencial de suspensiones de mezclas Ni-ZrO₂ en polvo se pueden obtener laminas con función gradiente que hacen de interfase de unión entre piezas de ZrO₂ densa, utilizando temperaturas de 1100°C y presiones tan bajas como 4 MPa. El contacto interfacial y las reacciones entre ambas se ven favorecidas por la mayor energía superficial y la presencia de pequeñas concentraciones de C, que conducen a la formación de pequeñas cantidades de otras fases, en concreto ZrC y Ni₇Zr₂.

3. Además, cuando se utilizaba como medio de unión entre compactos de ZrO₂ y Ni la lamina FGM, se producía la delaminación del FGM en la intercara ZrO₂ lámina/ZrO₂ compacto, lo que permitía la obtención de recubrimientos gradiente sobre sustratos de Ni.

4. Se han desarrollado expresiones que han permitido evaluar las densidades y la conductividad térmica que presentan cada composición del FGM, en función de datos experimentales del conjunto del FGM y de ambas fases.

7. REFERENCIAS

1. I. Birkby, R. Stevens, “Applications of zirconia ceramics” en Key Engineering Materials, Vols. 122-126, (1996)
2. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain, “Transformation toughening of ceramics”. CRC Press, Boca Raton, FL, (1989)
3. J. Schneider “Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses” ASM International. Vol. 4, pages 776-976, (1991)
4. D.R. Lide, H. P. R. Frederikse, “CRC Handbook of Chemistry and Physics”. CRC Press, Boca Raton, FL, pages 12-159, (1994)
5. C. D. Qin, B. Derby “Diffusion bonding of nickel and zirconia: Mechanical properties and interfacial microstructures”. *Journal of Material Research*, **7**, [6], 1480-1488, (1992)
6. J. I. Beltrán, S. Gallego, J. Cerdá, J. S. Moya, M. C. Muñoz, “Bond formation at the Ni/ZrO₂ interface”, *Physical Review*, **B68**, 75401-1/75401-5, (2003)
7. J. I. Beltrán, S. Gallego, J. Cerdá, M. C. Muñoz, Oxygen vacancies at Ni/c-ZrO₂ interfaces”, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2737-40, (2003)
8. J. Mei, P. Xiao, “Joining metals to zirconia for high temperatura applications” *Scripta Materialia*, **40**, [5], 587-94 (1999)
9. S. Reschke, C. Bodganow, “Engineering ceramics: new perspectivas through value-added (multi-) functionality”, *Key Engineering Materials*, **175-176**, 1-10, (1999)
10. Y. Kuroda, K. Lusaka, A. Moro, M. Togawa, “Functionally gradient Materials”, *Ceramic Transactions*, **34**, 271-278, (1993)
11. J. E. Sondeen, R. C. Buchanan, “Electrical properties of nickel-zirconia cermet films for temperatura and flow sensor applications, *Sensors and Actuators A-Physical*, **63**, [1], 33-40, (1997)
12. J. G. Heinrich, F. Aldinger, “Ceramic Materials and components for engines”. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2001)
13. A. Tsoga, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, “Wettability and interfacial reactions in the systems Ni/YSZ and Ni/Ti-TiO₂/YSZ”, *Acta Materialia*, **44**, 3679-3692, (1996).

-
14. K. Nakashima, H. Matsumoto, K. Mori, "Effect of additional elements Ni And Cr on wetting characteristics of liquid Cu on Zirconia ceramics", *Acta Materialia*, **48**, 4677-4681, (2000)
 15. M.C. Muñoz, S. Gallego, J. I. Beltrán, J. Cerdá, "Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces", *Surface Science Reports*, **61**, [7], 303-344, (2006)
 16. J. G. Duh, W. S. Chien, "Microstructural characteristics in Ni/zirconia bonding", *Journal of Materials Science*, **25**, 1529-1536, (1990)
 17. T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Ohnishi, "Bonding of partially-stabilized zirconia and nickel with nickel oxide layer", *Journal of Materials Science*, **21**, 4227-4232, (1986)
 18. J. D. Mun, B. Derby, A. P. Sutton, "Texture change in Ni and Cu foils on diffusion bonding to zirconia" *Scripta Materialia*, **36**, [1], 1-6, (1997)
 19. K. V. Jensen, S. Primdahl, I. Chorkendorff, M. Mogensen, "Microstructural and chemical changes at the Ni/YSZ interface" *Solid State Ionics*, **144**, 197-209, (2001)
 20. R. H. Vegter, G. D. Ouden "Diffusion bonding of zirconia to silicon nitride using nickel interlayers", *Journal of Materials Science*, **33**, 4525-4530, (1998)
 21. D. D. Qin, F. Derby, "Diffusion bonding of a nickel (chromium) alloy to zirconia: mechanical properties and interface microstructures", *Journal of Materials Science*, **28**, 4366-4374, (1993)
 22. L. S. Sigl, P. A. Mataga, B. J. Dalgleish, R. M. Mcmeeking, A. G. Evans "On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase", *Acta Metallurgica*, **36**, [4], 945-953, (1988).
 23. O. Raddatz, G. A. Schneider, W. Mackens, H. Voss, N. Claussen, "Bridging stresses and R-curves in ceramic/metal composites", *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, [13], 2261-2273, (2000).
 24. R. Watanabe "Powder Processing of functionally gradient materials" *MRS Bulletin*, **20**, [1], 32-34, (1995)
 25. A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Comínguez-Rodríguez, S. López-Esteban, J. S. Moya, M. Jiménez-Melendo, "High temperature mechanical properties of zirconia/nickel composites", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2849-2856, (2003).

26. D. Sotiropoulou, S. Ladas, “An XPS and XAES study of the Ni/ZrO₂ interface” *Surface Science*, **408**, 182-189, (1998)
27. S. López-Esteban, J. F. Bartolomé, J. S. Moya, “Mechanical performance of 3Y-TZP/Ni composites: Tensile, bending and uniaxial fatigue tests”, *Journal of the Material Research*, **17**, [7], 1592-1600, (2002)
28. E. C. Dickey, Y. Maa, Bagiyono, G. D. Lian, S. B. Sinnott, T. Wagner, “Preferred crystallographic orientation relationships of nickel films deposited on (100) cubic-zirconia substrates”, *Thin Solid Films*, **372**, 37-44, (2000)
29. A. Olszowka-Myalska “Interface of an Al-(Al₂O₃)p composite modified with nickel. *Mikrochimica Acta*, **139**, [1-4], 119-123, (2002)
30. M. I. Dimitrijewits, M. M. Guraya, C. P. Arciprete, A. C. Luna, A. Becerra “Catalytic behaviour Ni/(y)-Al₂O₃ microporous catalysts in the methane dry-reforming reaction”, *Granular Matter*, **3**, [1,2], 101-104, 2001.
31. K. Niihara, B. S. Kim, T. Nakayama, T. Kusunose, T. Nomoto, A. Hikasa, T. Sekino, “Fabrication of complex-shaped alumina/nickel nanocomposites by gelcasting process”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, [12], 3419-3425, (2004).
32. A. Olszowka-Myalska, “Microstructure of nickel aluminides formed in situ in aluminium matrix composites”, *Microchimica Acta*, **145**, [1-4], 133-137, (2004).
33. B. S. Kim, T. Sekino, T. Nakayama, M. Wada, J. S. Lee, K. Niihara, “Pulse electric current sintering of alumina/nickel nanocomposites”, *Materials Research Innovations*, **7**, [2], 57-61, (2003)
34. G. Vekinis, E. Sofianopoulos, W. J. Tomlinson, “Alumina toughened with short nickel fibres”, *Acta Materialia*, **45**, [11], 4651-4661, (1997).
35. K. Konopka, A. Olszowka-Myalska, M. Szafran, “Ceramic-metal composites with an interpenetrating network”, *Materials Chemistry and Physics*, **81**, [2-3], 329-332, (2003)
36. E. Laarz, L. Bergstrom “Dispersing WC-Co powders in aqueous media with polyethylenimine” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **18**, [6], 281-286, (2000).
37. C. Kaya, F. Kaya, A. R. Boccaccini, K. K. Chawla “Fabrication and characterisation of Ni-coated carbon fibre-reinforced alumina ceramic matrix composites using electrophoretic deposition”, *Acta Materialia*, **49**, [7], 1189-1197, (2001).

-
38. M. Radovic, E. Lara-Curzio “Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen”, *Acta Materialia*, **52**, [20], 5747-5756 (2004).
39. S. T. Aruna, K. S. Rajam, “Synthesis, characterisation and properties of Ni/PSZ and Ni/YSZ nanocomposites”. *Scripta Materialia*, **48**, [5], 507-512, (2003)
40. P. S. Patil, “Versatility of chemical spray pyrolysis technique”, *Materials Chemistry and Physics*, **59**, [3], 185-198, (1999)
41. M. Diaz, J. F. Bartolome, J. Requena, J. S. Moya “Wet processing of mullite/molybdenum composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, [12], 1907-1914, (2000).
42. B. H. Rabin, I. Shiota, “Functionally gradient materials”, *MRS Bulletin*, **20**, [1], 14-15, (1995)
43. A. M. Glaeser, “The use of transient FGM interlayers for joining advanced ceramics” *Composites Part B*, **28B**, 71-84 (1997)
44. M. Koizumi, M. Niino “Overview of FGM research in Japan”, *MRS Bulletin*, **20**, [1], 19-21, (1995)
45. W. A. Kaysser, B. Ilchner, “FGM research activities in Europe”, *MRS Bulletin*, **20**, [1], 22-26, (1995)
46. A. Mortensen, S. Suresh, “Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 processing”, *International Materials Reviews*, **40**, [6], 239-265, (1995)
47. Y. G. Jung, S. C. Choi, C. S. Oh, “Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing”, *Journal of Materials Science*, **32**, 3841-3850, (1997)
48. J. Q. Li, X. R. X. Zeng, J. N. Tang, P. Xiao, “Fabrication and thermal properties of a YSZ-NiCr joint with an interlayer of YSX-NiCr functionally grade material”, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1847-1853, (2003)
49. J. Zhu, Z. Lai, Z. Yin, J. Jeon, S. Lee, “Fabrication of ZrO₂-NiCr functionally graded material by powder metallurgy”, *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 130-135, (2001)
50. W. Henning, C. Melzer, S. Mielke “Ceramic gradient materials for compoments of internal combustion engines” *Metall*, **46**, 436-439, (1992)
51. Z. A. Munir, U. Anselmo-Tamburini “Self-Propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials”, *Material Science Reports*, **3**, 277-365, (1989)

52. J. B. Holt, S. D. Dunmead “Self-heating synthesis of materials” *Annual Review Materials Science*, **21**, 305-334, (1991)
53. A. Varma, J. P. Lebrat “Combustion synthesis of advanced materials”, *Chemical Engineering Science*, **47**, [9-11], 2179-2194, (1992)
54. H.C. Yi, J. J. More “Review: Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder compaction materials”, *Journal of the Material Science*, **25**, 1159-1168, (1990)
55. X. Ma. K. Tanhata, Y. Miyamoto, A. Kumegawa, S. Nagata, T. Yamada, T. Hirano, “Fabrication of TiB₂-Cu based functionally gradient materials by SHS process”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **13**, 356- 364, (1992)
56. S. Sampath, H. Herman, “Plasma Spray Forming Metals, Intermetallics, and Composites”, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **45**, [7], 42-49, (1993)
57. P. R. Taylor, S. A. Pirzada, “Thermal plasma processing of materials: A review”, *Advanced Performance Materials*, **1**, 35-50, (1994)
58. Y. Shinohara, Y. Imai, S. Ikeno, I. Shiota, T. Fukushima, “Thermal stability of NiCrAlY/PSZ FGM by plasma twin torches method”, *ISIJ International*, **32**, [8], 893-901, (1992)
59. K. M. Jasim, R. D. Rawlings, D. R. F. West “Metal-ceramic functionally graded material produced by laser processing” *Journal of Material Science*, **28**, 2820-2826, (1993)
60. J. H. Abboud, D. R. West, R. D. Rawlings, “Functionally graded nickel-aluminide and iron-aluminide coatings produced via laser cladding”, *Journal of Material Science*, **30**, 5931-5938, (1995)
61. N. Merk, X. Ding, X. Guo, B.R. Ilchner, “DC- and pulse-plating of CuNi and CuZn gradient foils: Evaluation by SEM/TEM” en: *Functionally Gradient Materials*, Ceramic Transactions, **34**, 279-287, (1993). J.B. Holt et al. (eds.)
62. S. Matsumura, C. Uyemura, M. Okada, I. Yoshikawa, M. Togawa, Y. Kuroda, “Technology to form FGM by composite electro-forming”, en: *Functionally Gradient Materials*, Ceramic Transactions, **34**, 331-338, (1993), J.B. Holt et al. (eds.)

-
63. C. Kawai and S. Wakamatsu, "Fabrication of C/SiC composites by an electrodeposition/sintering method and control of the properties," *Journal of Material Science*, **31**, 2165-70, (1996).
64. N. Merk, "Electron microscopy study of the thermal decomposition in Ni-SiC electrodeposits," *Journal of the Material Science Letters*, **14**, 592-95 (1995).
65. T. Hirai, M. Sasaki "The effect of FGM on the residual stresses in the spraying coatings", *JSME International Journal*, **34**, 123-129, (1991)
66. S. Inoue, T. Yamaguchi, G. G. Kim, K. Nosaki, T. Masumoto "Production of compositionally gradient Al-AlN films by reactive sputtering and their mechanical and electrical properties", *Journal of Applied Physics*, **71**, [7], 3278-3282, (1992)
67. S. Inoue, H. Yamagata, T. Masumoto "Production and properties of functionally gradient films varying from amorphous Al(Ti,N) to hexagonal Al(Ti)N phase", *Material Transactions JIM*, **34**, 548-555, (1993).
68. S. F. Corbin, X. Zhao, H. Henein, P. S. Apte, "Functionally graded metal/ceramic composites by tape casting, lamination and infiltration", *Materials Science and Engineering*, **A262**, 192-203, (1999)
69. B. Ilschner, D. Delfose "Synthesis of multiphase powder systems with a composition gradient", *Solid State Phenomena*, **8-9**, 61-70, (1989)
70. Y. Bienvenu, M. I. Dupont, F. Decia, F. Schwartz, J. C. García, "Diffusion bonding of nickel base superalloys to manufacture turbine components with a graded microstructure", en 3rd International Symposium on Structural and functional gradient materials, B. Ilschner & N. Cherradi (eds.), 489-494, (1994)
71. A. G. Merzhanov, A. N. Pityulin, "Self-propagating high-temperature synthesis in the production of functionally gradient material", en 3rd International Symposium on Structural and functional gradient materials, B. Ilschner & N. Cherradi (eds.), 87-94, (1994)
72. B. L. Mordike, "Processing of metals and alloys" en *Materials science and technology, a comprehensive treatment*. Vol. 15, 111-136. Weinheim, VCH, (1991)
73. S. López-Esteban, J. F. Bartolomé, C. Pecharromán, J. S. Moya, "Zirconia/stainless-steel continuous functionally grade material" *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2799-2804, (2002)

74. J. W. Gao, C. Y. Wang, "Transport phenomena during solidification processing of functionally graded composites by sedimentation" *Journal of Heat Transfer*, **123**, [2], 368-375, (2001)
75. M. D. Mat, K. Aldas, "Experimental and numerical investigation of effect of particle size on particle distribution in particulate metal matrix composites", *Applied Mathematics and Computation*, **177**, [1], 300 – 307, (2006)
76. R. Asthana, "Effect of isothermal hold on settling in SiCp-A359 composites", *Journal of Materials Science Letters*, **19**, [24], 2259-2262, (2000)
77. O. Guthmann, A. Reller, B. Kastening, J. Rödel, "Processing of gradient materials with directed electrochemical oxidation of carbon foams", en 3rd International Symposium on Structural and functional gradient materials, B. Ilschner & N. Cherradi (eds.), 179-184, (1994)
78. M. Takemura, T. Hyakuvu, A. Yoshitake, M. Tamura, "Evaluation of thermal and mechanical properties of functionally gradient material of ZrO₂-Ni system" en Ceramic Transactions: "Functionally Gradient Materials", Eds., J.B.Holt, M.Koizumi, T.Hirai and Z.A.Munir, American Ceramic Society, 271-278, (1993)
79. J. C. Zhu, Z. D. Yin, Z. H. Lai "Fabrication and microstructure of ZrO₂-Ni functional gradient material by powder metallurgy", *Journal of Materials Science*, **31**, 5829-5834 (1996)
80. J. Zhu, Z. Yin, Z. Lai, J. Li "Microstructure and thermal stress relaxation of ZrO₂-Ni functionally graded material", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **6**, [4], 94-99, (1996)
81. J. Zhu, Z. Yin, Z. Lai "Microstructure and mechanical properties of ZrO₂-Ni functionally gradient material", *Journal of the Material Science Technology*, **10**, 188-192, (1994)
82. A. H. Heder, L. K. Lenz "Stress-induced transformation during subcritical crack growth in partially stabilized zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, **65**, [11], C-192, (1982)
83. E. P. Butler "Transformation toughened zirconia ceramics" *Material Science and Technology*, **1**, 417-432 (1985)

-
84. E. C. Subbarao. "Advances in Ceramics", Vol. 3 Eds. A. H. Heuer y L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, pages 1-24
85. A.R. West, "Solid state chemistry and its applications". Wiley and Sons Ltd., (1984)
86. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 461-87, (2000).
87. Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. 7, The MIT Press, 1986, p. 5130
88. P. M. Kelly, L. R. F. Rose, "The martensitic transformation in ceramics- its role in transformation toughening", *Progress in materials science*, **47**, 463-557 (2002).
89. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Versión 1.0. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (1993).
90. R. Ruth, H. J. Garret, "Nonstoichiometry of ZrO_2 and its relation to tetragonal-cubic inversion in ZrO_2 ", *Journal of the American Ceramic Society*, **50**, 257-261, (1967).
91. R. J. Ackermann, S. P. Garg, E. G. Rauh, "The low phase boundary of ZrO_{2-x} ", *Journal of the American Ceramic Society*, **61**, 275-276, (1978).
92. W. B. Hanson, K. I. Ironside, J. A. Fernie, "Active metal brazing of zirconia", *Acta Materialia*, **48**, 4673-4676, (2000)
93. S. P. Kovalev, P. Miranzo, M. I. Osendi "Finite element simulation of thermal residual stresses in joining ceramic with thin metal interlayers", *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, [9], 2342-48 (1998)
94. M. I. Osendi, A. De Pablos, P. Miranzo "Microstructure and mechanical strength of Si_3N_4/Ni solid state bond interfaces", *Materials Science and Engineering A* **308**, 53-59, (2001)
95. I. Esposito, A. Bellosi, G. Celotti "Silicon nitride nickel joints through diffusion bonding", *Acta Materialia*, **45**, 12, 5087-5097, (1997)
96. R. H. Verter, G. D. Ouden "Diffusion bonding of zirconia to silicon nitride using nickel interlayers", *Journal of Materials Science*, **33**, 4525-4530, (1998)
97. G. Schramm, "A practical approach to rheology and rheometry", Haake GmbH, Karlsruhe, Alemania, 1994.
98. H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, "An introduction to rheology", Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1989.

99. M. Mott, J. R. G. Evans “Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing”, *Materials Science and Engineering*, **A2871**, 344-352, (1999)
100. Tesis doctoral: “Procesamiento de nitruro de silicio por técnicas de filtración coloidal”. Sonia Regina Homem de Mello Castaño. UAM, 1996
101. R. M. German “Particle size distribution as a predictor of suspension flow behavior”, en *Fundamentals of Refractory Technology*, Editores: James P. Bennett, Jeffery D. Smith, Ceramic Transactions Vol. 125, 2000, Pags 3-28
102. W. J. Tseng, S. Y. Lin “Effect of polymeric surfactant on flow behaviors of nickel-ethanol-isopropanol suspensions”, *Materials Science and Engineering*, **A362**, 160-166, (2003)
103. W. J. Tsen, C.N. Chen “Effect of polymeric dispersant on rheological behavior of nickel-tepineol suspensions”, *Materials Science and Engineering*, **A347**, 145-153 (2003)
104. R. J. Farris “Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data”, *Transactions of the Society of Rheology*, **12**, 281-301, (1968)
105. M. M. Lucchese, C. L. Fritzen, A. S. Pereira, J. A. H. De Jornada and N.M. Balzaretti “Partially stabilized zirconia for chemical vapour deposition of free-standing diamond films”, *Diamond and Related Materials*, **14**, 1605-1610, (2005)
106. Z. Song, X. Bao, U. Wild, M. Muhler and G. Ertl “Oxidation of amorphous Ni-Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD”, *Applied Surface Science*, **134**, 31-38, (1998)
107. N. Mommer, T. Lee, J. A. Gardner “Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure”, *Journal of Material Research*, **15**, [2], 377-381 (2000)
108. H. Kondo, T. Sekino, T. Nakayama, T. Kusunose, K. Niihara “Mechanical and magnetic properties of novel Yttria-stabilized tetragonal zirconia/Ni nanocomposites prepared by the modified internal reduction method”, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, [6], 1468-1473, (2005)
109. H. Kondo, T. Sekino, T. Kusunose, T. Makayama, Y. Yamamoto, M. Wada, T. Adachi, K. Niihara “Solid-solution effects of a small amount of nickel oxide addition on phase stability and mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals”, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, [3], 523-25, (2003)

-
110. A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva and E. Kh. Shakhpazov. "Thermodynamic investigation of intermediate phases for the Ni-Z system", *Doklady Physics*, **46**, 784-88, (2001)
 111. A. K. Shurin, G. P. Dimitrieva, N. A. Razumova, E.L. Khandros, "Phase diagram of the Ni-ZrC-HfC system", *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 26 [9] 754-57 (1988).
 112. I. J. McColm. "Ceramic Hardness". New York: Plenum Press; 1990.
 113. N. Mommer, T. Lee, J. A. Gardner. "Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure". *Journal of Material Research*, **15**, 377-381, (2000)
 114. European Prestandard. ENV 1159-2. Advanced technical ceramics – Ceramic composites – Thermophysical properties – Part 2 : Determination of thermal diffusivity.
 115. A. Degiovanni, M. Laurent. "Une nouvelle technique d'intégration de la diffusivité thermique pour la méthode « flash »", *Revue Physical Applied*, **21**, 229-237, (1986)
 116. M. W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4^a Edición. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, Ed. The American Chemical Society and the American Institute of Physics, Woodbury, NY, USA, (1996)
 117. Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mori, T. Suzuki, "Thermal conductivity in nickel solid solutions", *Journal of Applied Physics*, **81**, [5], 2263-2268, (1997)
 118. H.J. Lee, "Thermal Diffusivity in Layered and Dispersed Composites", Ph. D. Thesis, Purdue University, University Microfilm International (1975).
 119. R. E Taylor, X. Wang, X. Xu, "Thermophysical Properties of Thermal Barrier Coatings", *Surface and coatings technology*, **120-121**, 89-95, (1999).
 120. N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications" *Science*, **296**, 280-284, (2002)
 121. W.D Kingery, H.K. Bowen: Introduction to Ceramics. 2^o Edition. John Wiley & Sons, NY, (1976)
 122. D.R Lide "Handbook of chemistry and physics". CRC 84th Ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2003.